N° d'ordre : 2636

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel DEVORET

MISE EN EVIDENCE D'UN ORDRE ORIENTATIONNEL DE TYPE VITREUX DANS L'HYDROGENE ET LE DEUTERIUM SOLIDES

Soutenue le 20 septembre 1982, devant la Commission d'Examen

MM.	J. JOFFRIN	Président
	A. FERT	
	M. GOLDMAN	
	V. GOLDMAN	Examinateurs
	A. LANDESMAN	
	N. SULLIVAN	
	G. TOULOUSE	

N° d'ordre : 2636

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel DEVORET

MISE EN EVIDENCE D'UN ORDRE ORIENTATIONNEL DE TYPE VITREUX DANS L'HYDROGENE ET LE DEUTERIUM SOLIDES

Soutenue le 20 septembre 1982, devant la Commission d'Examen

MM.	J. JOFFRIN	Président
	A. FERT	
	M. GOLDMAN	
	V. GOLDMAN	Examinateurs
	A. LANDESMAN	
	N. SULLIVAN	
	G. TOULOUSE	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Jacqueline et Raymond

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué sous la direction de Neil Sullivan qui a été l'instigateur d'une nouvelle ligne de recherche portant sur les verres de quadrupoles. Pendant ces années de travail au coude à coude avec Neil, j'ai bénéficié d'un encadrement scientifique à la fois enthousiasmant et enrichissant. J'ai eu aussi la chance et le plaisir de travailler en étroite collaboration avec mon compagnon de thèse Daniel Estève. Je leur exprime ici à tous les deux ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Messieurs A. Abragam, M. Goldman, et A. Landesman pour m'avoir accueilli dans le laboratoire de Physique du Solide et de Résonance Magnétique et pour m'avoir apporté leur aide.

Je remercie Monsieur J. Joffrin de m'avoir fait l'honneur d'être le rapporteur de cette thèse et de présider le jury. Je remercie aussi

Messieurs A. Fert, V. Goldman et G. Toulouse de s'être intéressés à ce travail et d'avoir bien voulu faire partie du jury.

Messieurs J. Vaissière et P. Deschamp m'ont apporté une aide précieuse dans la partie technique de ce travail. M. Eisenkremer a complété ma formation de physicien en m'initiant au maniement du tour et de la fraiseuse. M^{me} B. Parent a dactylographié cette thèse avec soin. C'est un plaisir pour moi de les remercier de leur collaboration indispensable. Je suis très reconnaissant à Monsieur P. Roubeau et son équipe d'avoir rendu palpable-au sens propre du terme, voir quelques pages plus loin-les systèmes de quadrupoles en interaction. Je voudrais aussi remercier M^{me} Disegni et ses collaborateurs pour leur rigueur dans le dessin des figures.

J'ai bénéficié enfin de discussions stimulantes avec de nombreux physiciens. Je pense en particulier à B.P. Cowan, S. Leibler, C. Urbina, J. Vannimenus et T. Williams. J'ai toujours été très aimablement reçu, écouté et aidé avec patience. Je leur adresse à tous de chaleureux remerciements.

S O M M A I R E

A Avant-propos .....

B Introduction .....

C Le problème de l'ordre orientationnel dans les hydrogènes solides .....

1. PROPRIETES FONDAMENTALES DE L'HYDROGENE ET DU DEUTERIUM SOLIDES .....
   a) Les molécules isolées .....
   b) Des spins sur un réseau .....
   c) Un alliage aléatoire .....
   d) Une interaction "frustrante".....

2. REGIONS LIMITES DU DIAGRAMME DE PHASE .....
   a) Le régime d'impureté .....
   b) Espèce J = 1 pure .....

3. SYSTEMES DILUES DE QUADRUPOLES ET VERRES DE SPIN : SIMILARITES ET DIFFERENCES .....
   a) Les verres de spin .....
   b) Le problème des systèmes dilués de quadrupoles est-il.. un problème verre de spin ? .....

D Résonance magnétique nucléaire et ordre orientationnel .....
1. LES NOYAUX, SONDES IDEALES DE L'ORDRE ORIENTATIONNEL LOCAL.....
2. RESULTATS EXPERIMENTAUX : L'HYDROGENE .....
3. INTERPRETATION DES FORMES DE RAIE .....
4. RESULTATS EXPERIMENTAUX : LE DEUTERIUM .....
5. TEMPS DE RELAXATION LONGITUDINAUX .....

E Justification de l'existence du verre quadrupolaire .....
1. EXISTENCE D'UNE CONCENTRATION CRITIQUE POUR L'ORDRE A LONGUE PORTEE.....
2. ETABLISSEMENT DE L'ORDRE VITREUX PAR ABAISSEMENT DE LA TEMPERATURE .....

F Techniques expérimentales .....
1. PREPARATION DES ECHANTILLONS GAZEUX .....
a) Mesure de la concentration ortho-para .....
b) Dispositif d'enrichissement .....
2. ENSEMBLE CRYOGENIQUE .....
3. SYSTEME RMN .....

G Conclusion .....

H Annexe : propriétés des quadrupoles ("quadrupolarologie").....

I Références hors articles .....

LISTE DES PUBLICATIONS INCLUSES DANS LA THESE

Article I : On the distribution of local quadrupolarisations in the orientational glass H_2.

Article II : Quadrupolar glass ordering in solid deuterium.

Article III : Nuclear spin-lattice relaxation and evidence for a low temperature phase transition in solid n-D_2.

Article IV : The colouring problem on a randomly occupied lattice : existence of a critical concentration for long-range order.

Article V : Evidence for cooperativity in dilute systems of quadrupoles from Monte Carlo simulations.

Article VI: Simple thermal conductivity cell using a miniature thin film printed circuit for analysis of binary gas mixtures.

P A R T I E A

AVANT-PROPOS

:-:-:-:

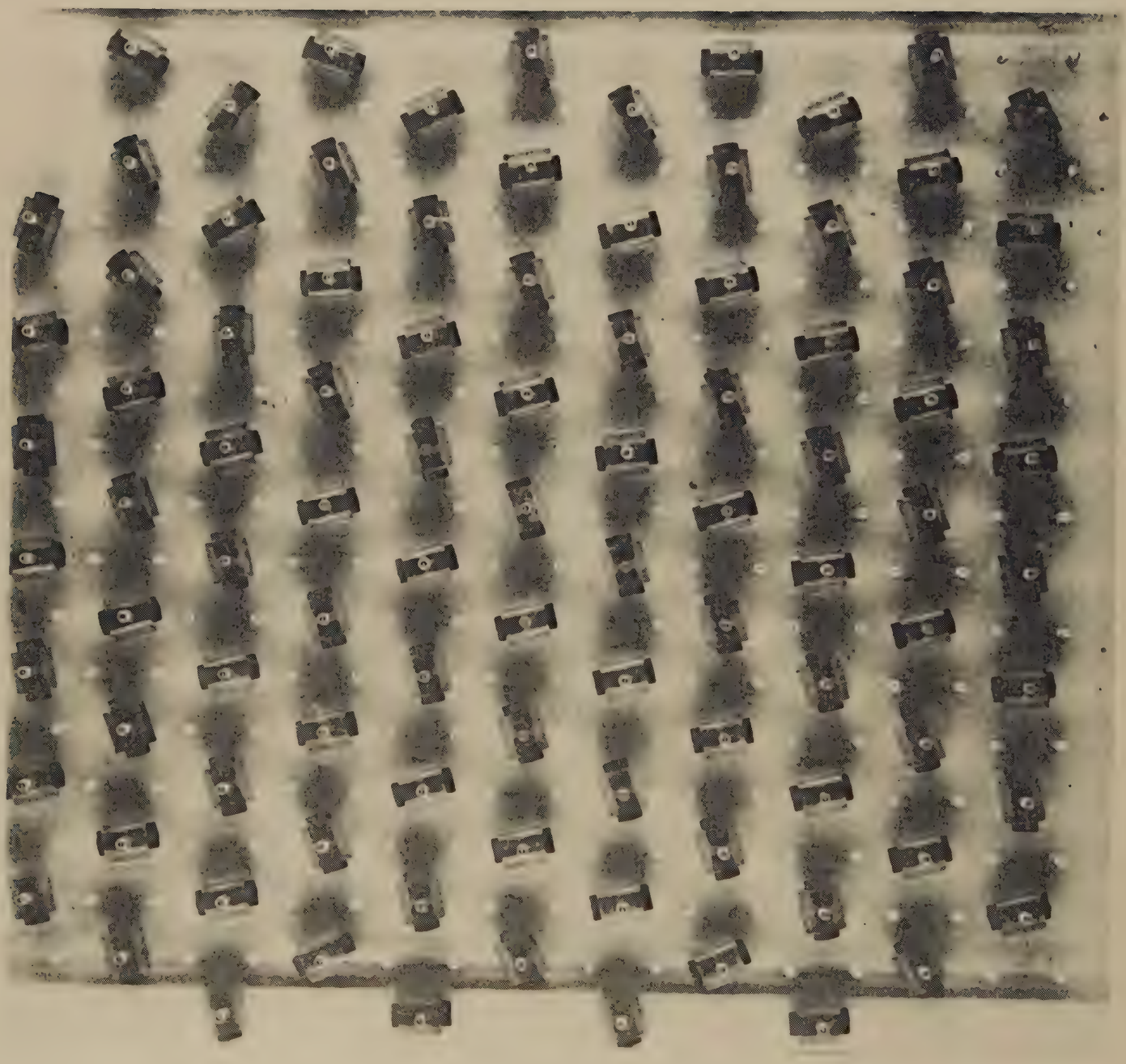


Figure A1 : Quadrupoles magnétiques sur réseau triangulaire. Concentration unité (X=1). Les quadrupoles adoptent la structure "chevron", ordonnée à longue distance.

AVANT-PROPOS

La figure 1 représente la photographie d'un système de quadrupoles magnétiques en interaction. Chaque quadrupole se présente comme une boussole (figure 2a) mais la répartition des pôles magnétiques est telle que cette "boussole quadrupolaire" s'oriente non pas dans un champ magnétique constant mais dans un gradient de champ magnétique. La particularité de ce système est de présenter un cas simple de FRUSTRATION. En effet, chaque paire de quadrupoles a tendance à former un T qui est la configuration d'énergie minimale (voir figure 2b). Or, sur le réseau triangulaire de la figure 1, il est impossible à toutes les paires de quadrupoles d'adopter simultanément cette configuration. Il en résulte cependant une structure ordonnée en "chevron" qui réalise un compromis, l'énergie du système n'étant que la moitié environ de l'énergie minimum possible obtenue dans le cas d'une topologie compatible avec la configuration en T, le réseau carré par exemple. Dans cette structure en chevron, le défaut d'énergie est réparti de façon uniforme sur toutes les plaquettes triangulaires du fait de la régularité du réseau sous-jacent.

Si, maintenant on introduit le DESORDRE dans le système en enlevant au hasard une proportion 1-X de quadrupoles, on crée une situation où le compromis d'énergie se fera de manière irrégulière d'une liaison à l'autre. Au départ, lorsque la concentration X de quadrupoles reste voisine de l'unité (fig.3), l'ordre à longue distance de la structure chevron est préservé même si localement les quadrupoles s'écartent un peu de l'orientation qu'ils adoptaient dans la structure sans désordre.

Mais en augmentant le nombre de trous, on arrive à un stade où l'ordre à longue distance est perdu : deux quadrupoles éloignés ne sont plus corrélés orientationnellement (voir figure 4). Bien que l'ensemble du système soit orientationnellement rigide (la concentration X est au-dessus du seuil de percolation contrairement à la situation de la figure 5), il n'y a pas d'ordre spatial. On est en présence d'un verre orientationnel.

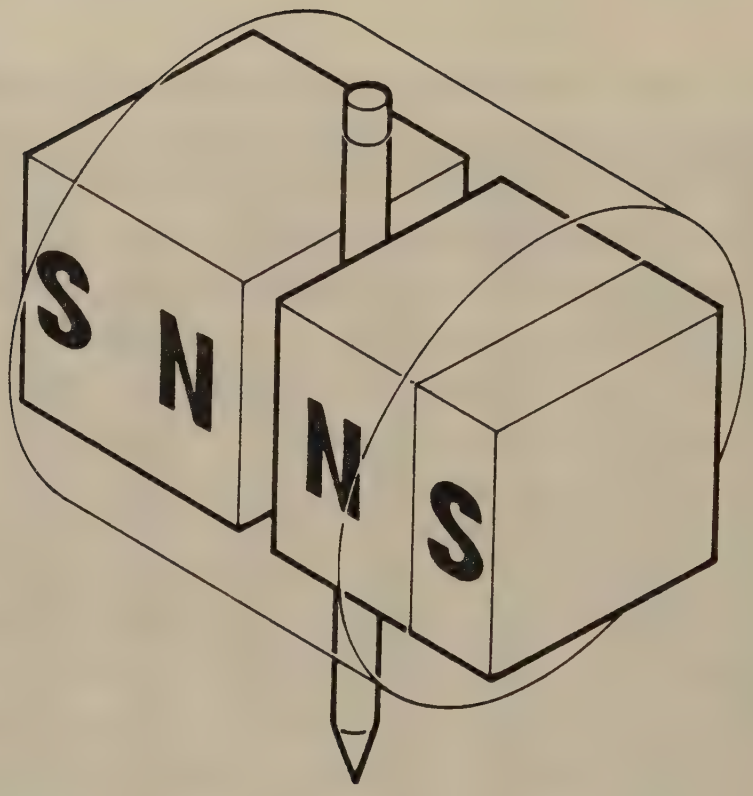


Figure A2 a) : Quadrupole magnétique tournant autour d'un axe

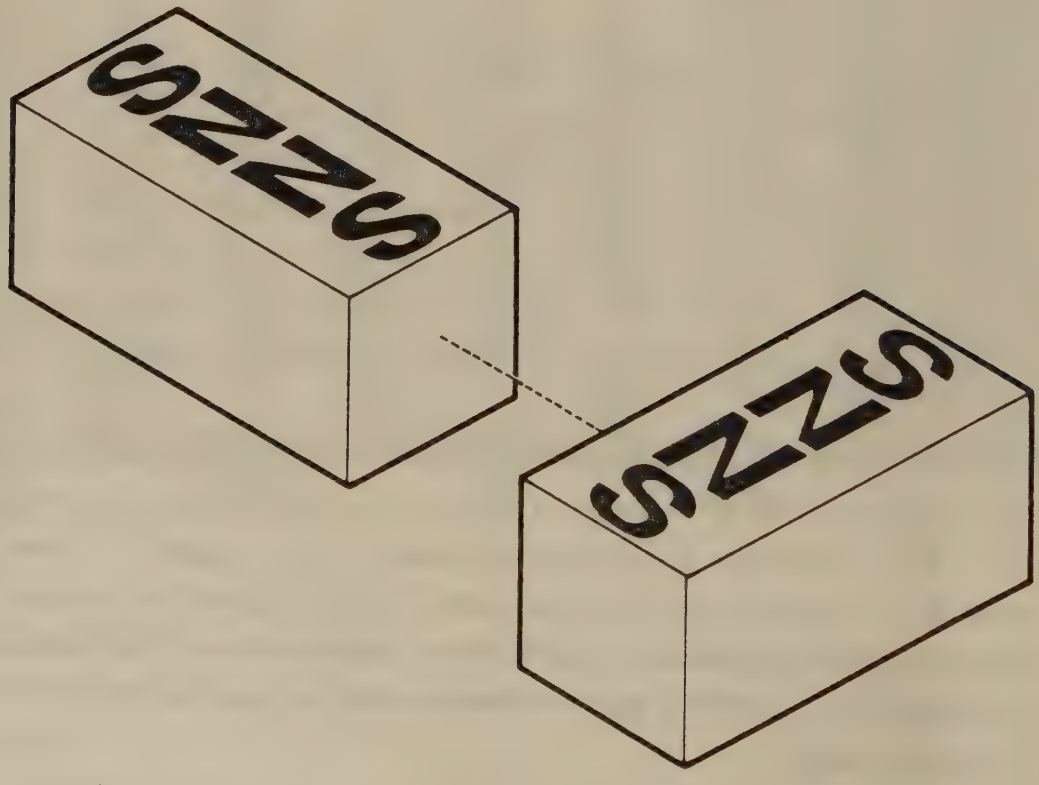


Figure A2 b : Configuration d'énergie minimale de deux quadrupoles.

Ce modèle élémentaire représente une version naturellement très agrandie mais aussi très simplifiée du système réel qui est l'objet de cette thèse : les mélanges solides d'ortho et de para hydrogène. Dans ces alliages moléculaires, les quadrupoles sont électrostatiques et non pas magnétiques. Ils ne sont pas placés sur un réseau planaire mais sur un réseau tridimensionnel. Enfin les molécules sont des rotateurs quantiques au lieu d'être des rotateurs classiques.

Néanmoins la manière originale dont se combinent le désordre et la frustration dans les mélanges ortho/para des hydrogènes reste essentiellement aussi simple que celle présentée par ce modèle macroscopique élémentaire.

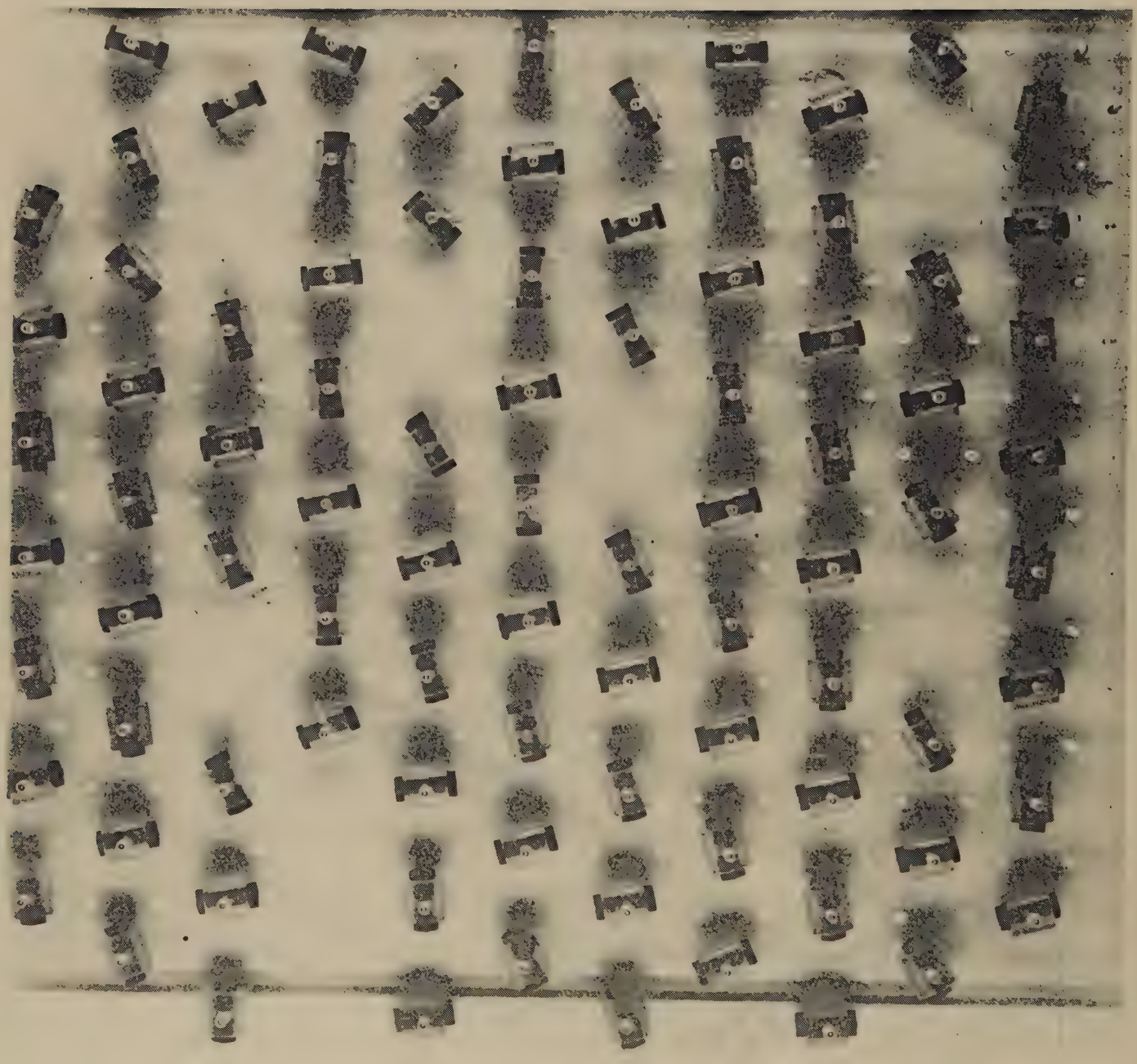


Figure A3 : Il manque quelques quadrupoles (X=0.93). La structure "chevron" est légèrement déformée au voisinage des trous, mais l'ordre à longue distance est préservé.

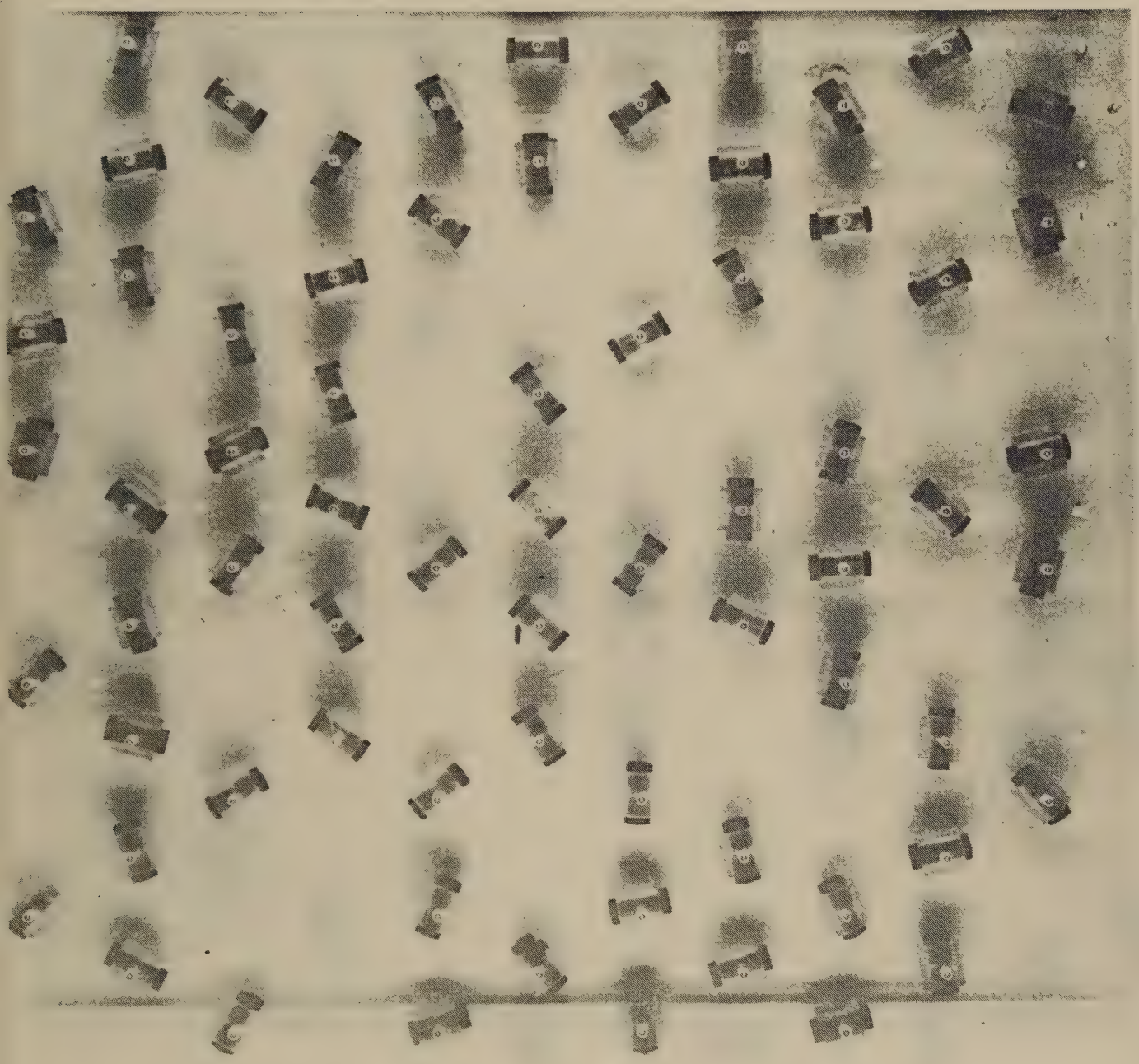


Figure A4 : La concentration de quadrupoles est suffisamment basse (X=0.67) pour que l'ordre à longue distance soit perdu tout en restant suffisamment élevée pour qu'il y ait un amas infini de quadrupoles : on est en présence d'un verre orientationnel.

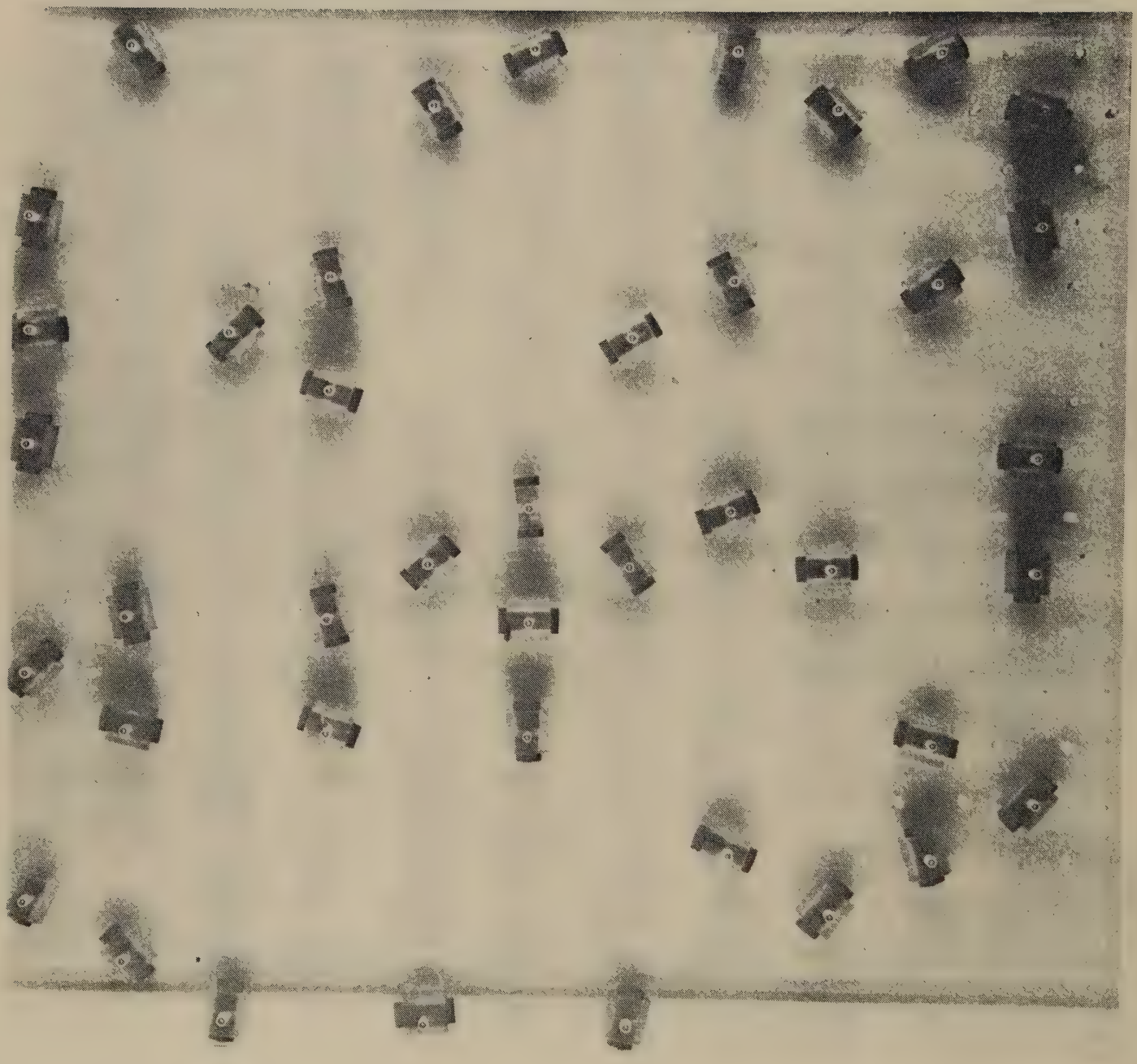


Figure A5 : La concentration de quadrupoles (X=0.40) est inférieure à la concentration de percolation qui est 0.50 sur le réseau triangulaire. Il n'y a que des amas de quadrupoles isolés.

P A R T I E B

INTRODUCTION

;-:-:-:

I N T R O D U C T I O N

Un des triomphes de la physique contemporaine a été l'explication des phénomènes de transition de phase dans le cadre de la mécanique statistique [044] . Dans certaines conditions, un système de N particules en interaction va subir un changement qualitatif brutal quand la température atteint une certaine valeur très particulière. On pourrait penser qu'un système à un nombre infini de particules soumis au désordre incessant de la température va présenter un comportement variant nécessairement de façon continue : en fait il n'en est rien et on peut assister au contraire à une parfaite discontinuité au sens mathématique du terme. Bien que ce paradoxe apparent ait été résolu[DG76], le problème général d'établir les modalités nécessaires pour l'existence d'une transition de phase reste essentiellement sans solution. Aussi, l'attention s'est portée ces dernières années vers des systèmes qui, bien que suffisamment simples pour se prêter à un traitement théorique, résistent aux méthodes classiques de prévision des transitions de phase : ce sont les verres de spin [T81] [A79][B80][J79].

Les verres de spin sont "exotiques" car ils présentent une combinaison de deux caractéristiques générales mettant chacune séparément en difficulté les théories habituelles des transitions de phase : le désordre et la frustration [T81].

L'hydrogène solide présente aussi une combinaison originale et simple de ces deux caractéristiques. Tout d'abord, c'est un alliage aléatoire de deux variétés de molécules : les molécules para, qui sont dans l'état fondamental et par conséquent entièrement symétriques, et les molécules ortho, qui sont dans un état excité rotationnel métastable, et portent un moment quadrupolaire.Très schématiquement,cet alliage de molécules dans des états de symétrie différents peut être décrit par l'empilement sur un réseau régulier d'un mélange de sphères et d'ellipsoïdes. La frustration intervient ensuite par la nature du couplage entre les orientations de ces ellipsoïdes. Ce couplage est essentiellement l'interaction quadrupolaire électrostatique. Cette interaction est incompatible avec la topologie de tout réseau tridimensionnel.

La combinaison du désordre et de la frustration est particulière dans l'hydrogène solide en ce sens que, lorsque le désordre augmente (la concentration X de molécules ortho décroît) la frustration diminue.

Notons que l'espèce ortho J = 1 étant métastable, elle se convertit lentement en J=0 (vitesse de l'ordre de 2% par heure environ) ce qui permet de contrôler entièrement la variable X en laissant vieillir l'échantillon.

Les alliages de concentration X > 0.55, relativement peu désordonnés, sont le siège à basse température d'une phase ordonnée qui a fait l'objet de nombreuses études. La structure de l'ordre orientationnel est maintenant bien établie : il s'agit d'une structure "anti-ferro-orientationnelle" à quatre sous-réseaux [HSM75].

Par contre, pour les alliages ortho-para de concentration X < 55%, des études conduites à des températures relativement basses 4K > T > 0.4K semblaient indiquer l'absence d'ordre orientationnel. En fait, les travaux précurseurs de Sullivan et al [SVP75] d'une part et Ishimoto et al. [INK73] d'autre part montrèrent qu'en refroidissant ces alliages à température suffisamment basse (T<0.3K) on assiste à un changement soudain de la forme de raie RMN qui signale l'apparition d'un ordre orientationnel. Ces études indiquèrent que le diagramme de phase (T,X), qui ne comportait jusque-là qu'une phase d'ordre à longue portée et une phase para-orientationnelle, devait probablement être complété par l'adjonction, à basses températures et pour les concentrations intermédiaires, d'une nouvelle région.

Le but du présent travail était de confirmer l'existence de cette région du diagramme de phase et de caractériser son type d'ordre orientationnel.

Ce travail a comporté trois parties :

1) Une partie technique :

- Mise au point d'un réfrigérateur à dilution pour atteindre des températures de l'ordre de 50mK avec une puissance frigorigique de 20µW.

- Conception et mise au point d'un nouveau type de jauge de conductivité thermique pour la mesure de la concentration ortho-para des échantillons gazeux.

- Mise au point d'un système de préparation des échantillons gazeux enrichis en ortho-hydrogène (ou para deutérium).

2) Une partie expérimentale :

- Mesure et interprétation de la résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène et du deutérium.

3) Une partie théorique :

Les résultats expérimentaux précédents nous ayant conduit à l'hypothèse d'un ordre baptisé "verre quadrupolaire" dans le régime de concentration intermédiaire, nous avons voulu justifier l'existence de cet ordre dans le diagramme de phase :

- en concentration, en utilisant la théorie de la percolation pour démontrer que du fait de la frustration, l'ordre à longue portée doit disparaître au-dessus du seuil de percolation (contrairement à ce qui se passe dans les ferromagnétiques dilués), ce qui laisse un domaine de concentration intermédiaire où peut se manifester un ordre vitreux.

- en température, par des simulations numériques qui avaient pour but de tester la coopérativité du gel des quadrupoles.

Après avoir obtenu les premiers indices d'un ordre de type vitreux dans le régime intermédiaire [SDU78] nous avons, N. Sullivan et moi-même, cherché d'autres exemples de systèmes dilués de quadrupoles. Notre attention s'est portée sur les mélanges N_2-Ar qui présentent en tous points les mêmes caractéristiques que les alliages ortho-para d'hydrogène ou de deutérium (Ar : symétrie sphérique, N_2 : symétrie ellipsoïdale), les quadrupoles quantiques devenant simplement classiques. C'est alors que nous avons bénéficié de la venue au sein de notre équipe de D. Estève qui a entrepris la caractérisation de l'ordre orientationnel par RMN dans les mélanges $^{15}N_2$-Ar, l'isotope 15 de l'azote présentant les mêmes caractéristiques nucléaires que l'hydrogène. Les résultats qu'il a obtenus sont tout-à-fait semblables aux nôtres une fois pris en compte la "quanticité" beaucoup plus faible des quadrupoles dans N_2 solide [ESD82].

L'ordre orientationnel des quadrupoles classiques n'est traité que du point de vue théorique dans cet exposé et nous renvoyons le lecteur intéressé par l'ensemble du sujet à la thèse de Daniel Estève qui suivra celle-ci de quelques mois.

Avant d'exposer notre contribution à l'étude de l'ordre orientationnel dans les hydrogènes solides, nous rappellerons quelques données expérimentales et théoriques sur ces solides moléculaires. Nous établirons ensuite le lien entre le problème de l'ordre orientationnel dans le régime de concentration intermédiaire et celui des verres de spin.

Dans les systèmes habituels de dipoles magnétiques ou électriques en interaction, l'ordre local est décrit par un simple vecteur dont l'appréhension est assez intuitive : c'est la polarisation. Par contre dans les systèmes de quadrupoles, l'ordre local est de nature tensorielle et l'extension du concept de polarisation vectorielle à celui de polarisation tensorielle (que nous avons baptisé "quadrupolarisation" pour le rang 2) n'est pas complètement triviale. Nous avons donc consacré une annexe à la définition de cette notion et plus généralement aux propriétés des quadrupoles classiques et quantiques qui ne s'obtiennent pas par prolongement immédiat des propriétés des dipoles.

P A R T I E C

LE PROBLEME DE L'ORDRE ORIENTATIONNEL DANS LES HYDROGENES SOLIDES

LE PROBLEME DE L'ORDRE ORIENTATIONNEL DANS LES HYDROGENES SOLIDES

L'hydrogène et le deutérium forment les solides moléculaires les plus simples et sont à ce titre parmi les plus étudiés et les mieux compris. I. Silvera [S80] a publié récemment une revue exhaustive de leurs propriétés fondamentales. Nous indiquerons ici celles qui sont utiles à la compréhension du problème de l'ordre orientationnel. Les données numériques permettant d'avoir une idée de l'ordre de grandeurs des quantités physiques intervenant dans les phénomènes sont rassemblées dans la table C1.

1. PROPRIETES FONDAMENTALES DE L'HYDROGENE ET DU DEUTERIUM SOLIDES

a) Molécule isolée

Avant de s'intéresser au comportement des molécules dans le solide, il est utile de rappeler quelques propriétés importantes de la molécule isolée.

a) La molécule d'hydrogène est particulière en ce que sa faible masse la rend très "quantique". Plus précisément, son moment d'inertie est très petit : les niveaux rotationnels sont très séparés (plusieurs centaines de K, voir figure 1). L'effet de masse se manifeste aussi de façon spectaculaire sur les niveaux vibrationnels : l'énergie du premier niveau excité est environ 6000K [KW68]. Aux basses températures qui seront considérées ici, la molécule est parfaitement rigide.

b) Il existe deux variétés de molécules qui portent les noms de para et ortho-hydrogène [BH39]. Ces noms correspondent à deux types de symétrie différents de la fonction d'onde des spins nucléaires vis à vis de la permutation des deux noyaux. Les noyaux étant indiscernables et de spin $\frac{1}{2}$, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange des noyaux. Ceci implique que la fonction d'onde de spin et la fonction d'onde de l'orientation de l'axe joignant les noyaux ne peuvent être indépendantes (les spectroscopistes des molécules qualifient cette dernière fonction de "rotationnelle", nous préférerons ici le mot "orientationnel"*).

---

*Ce changement d'adjectif correspond à un changement de base, équivalent au passage de la représentation P à la représentation X pour une fonction d'onde translationnelle.

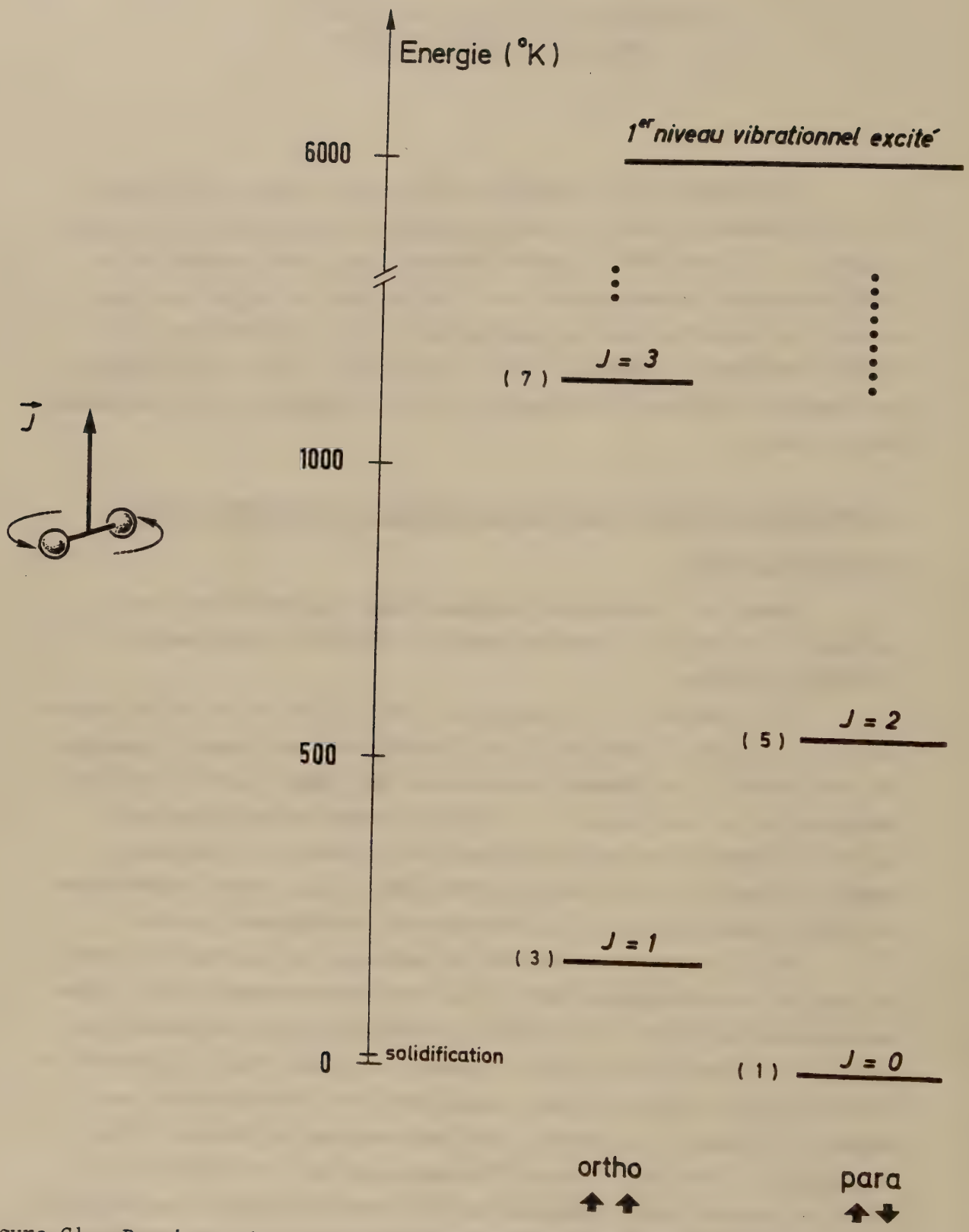


Figure C1 : Premiers niveaux rotationnels de la molécule d'hydrogène. Pour le deutérium, l'échelle d'énergie rotationnelle doit être divisée par 2. Le premier niveau vibrationnel excité du deutérium se trouve environ à $6000/\sqrt{2}$ K.

Table C1

Quelques propriétés de l'hydrogène et du deutérium

a) Propriétés de la molécule individuelle

	H_2	D_2
Distance internucléaire (Å)	0.751	0.748
Energie du 1er niveau vibrationnel excité (K)	5989	4308
Energie des premiers niveaux rotationnels excités J = 1,2,3 (K)	171 510 1016	86 258 516
Moment quadrupolaire Q (voir définition en annexe) (ea_o^2)	0.242	0.238
Moment magnétique des noyaux (H_z/Gauss)	2129	653.3
Couplage tensoriel noyaux - orientation (forme $\overline{\overline{T}}.\overline{\overline{\theta}}$) (KHz)	173.0 *	75.75 *
Moment magnétique rotationnel dans l'état J = 1 (H_z/Gauss)	672.8	337.5
Couplage vectoriel noyaux - rotation (forme $\vec{I}.\vec{J}$) (KHz)	113.8 *	8.773 *

N.B. Les valeurs portées dans cette table proviennent toutes de la référence [S80], sauf celles indiquées par une astérisque qui proviennent de [H70b]. Cette remarque s'applique aussi à la table suivante.

Table C1

b) Propriétés collectives

	H_2	D_2
Température du point triple (gaz normal) (K)	13.95	18.72
Chaleur de fusion (cal/mole)	28	24 †
Volume molaire à p = 0 et T = 4K (cm^3/mole)	23.2	19.9
Distance intermoléculaire (Å)	3.79	3.60
Température de Debye (K)	120	109
Echelle d'énergie de l'interaction quadrupolaire effective : Γ_{eff} (K)	0.827	1.026
Conductivité thermique à X = 0.50 et T = 2K (W/cm K)	$5\ 10^{-4}$	——
Taux de conversion ortho para pour X = 1 (%/heure)	1.85	0.056
Energie de conversion ortho → para (J/mole)	1338	669
Echelle de fréquence des interactions dipolaires intermoléculaire à X = 1 $(M_2)^{1/2}$ (KH_z)	6.3 *	0.174 *

* : référence [H70b]

† : référence [GW64]

Dans le para-hydrogène, le spin nucléaire total I vaut 0 et le nombre quantique rotationnel J est pair.

Au contraire, l'orthohydrogène correspond au spin nucléaire total I = 1 et J est impair.

On peut considérer les espèces ortho et para comme deux sortes de molécules distinctes car la transition ortho↔para est doublement interdite. Aux basses températures (T < 4 K) seules les molécules para J = 0 sont stables et les molécules ortho J = 1, métastables, vont se convertir lentement en para (de l'ordre de 2%/heure dans le solide). A la température ordinaire, la proportion ortho-para est très voisine de 0,75 qui est la proportion statistique si on ne tient compte que de la dégénérescence des niveaux nucléaires..

La molécule de deutérium existe aussi sous les deux variétés ortho et para mais les deutérons étant des bosons de spin 1, la statistique est différente (voir tableau C2) .

La fonction d'onde nucléaire antisymétrique (para) est maintenant celle de l'état de spin I = 1. Il lui correspond un état rotationnel de J impair. La particularité du deutérium tient à ce que la fonction d'onde nucléaire symétrique, (et corrélativement les états rotationnels de J pair) s'obtient soit quand I = 0 soit quand I = 2. Le spin nucléaire n'est donc pas nécessairement nul dans l'état fondamental de la molécule, ce qui a d'importantes conséquences. La proportion statistique para/(ortho+para) est environ de 0,33 à température ordinaire.

Plus précisément, la concentration d'équilibre ortho-para dans H_2 et D_2 est donnée par les considérations suivantes :

Appelons $X_{H,D}$ la concentration de l'espèce de J impair, respectivement dans l'hydrogène et le deutérium.

La table C2 donnant les dégénérescences nucléaires nous permet d'écrire les formules :

Table C2

Symétrie des états nucléaires et orientationnels des espèces ortho et para

Molécule	J	I	Dégénérescence nucléaire	Symétrie de la fonction d'onde nucléaire
Para-hydrogène	0,2,4,...	0	1	Antisymétrique
Ortho-hydrogène	1,3,5,...	1	3	Symétrique
Ortho-deutérium	0,2,4,...	0,2	6	Symétrique
Para-deutérium	1,3,5,...	1	3	Antisymétrique

$$X_H = \frac{3 I_H}{3 I_H + P_H}$$

$$X_D = \frac{3 I_D}{3 I_D + 6 P_D}$$

$I_{H,D}$ et $P_{H,D}$ étant les sommes des populations des niveaux de J impair et pair :

$$I_{H,D} = \sum_{j \text{ impair}} (2j+1)\, e^{-\frac{B_{H,D}}{T} j(j+1)}$$

$$P_{H,D} = \sum_{j \text{ pair}} (2j+1)\, e^{-\frac{B_{H,D}}{T} j(j+1)}$$

$B_{H,D}$ désignant la constante rotationnelle de l'hydrogène ou du deutérium. Il est commode de réexprimer X en fonction de $R(e^{-B/4T})$, la fonction R étant la valeur moyenne de l'opérateur de parité :

$$R(t) = \frac{P - I}{P + I} = \frac{\sum_j (-1)^j (2j+1)\, t^{(2j+1)^2}}{\sum_j (2j+1)\, t^{(2j+1)^2}}$$

On a donc

$$X_H = \frac{3}{4} \frac{1 - R(t)}{1 - \frac{1}{2} R(t)} \qquad t = e^{-\frac{B_H}{4T}}$$

$$X_D = \frac{1}{3} \frac{1 - R(t)}{1 - \frac{1}{3} R(t)} \qquad t = e^{-\frac{B_D}{4T}}$$

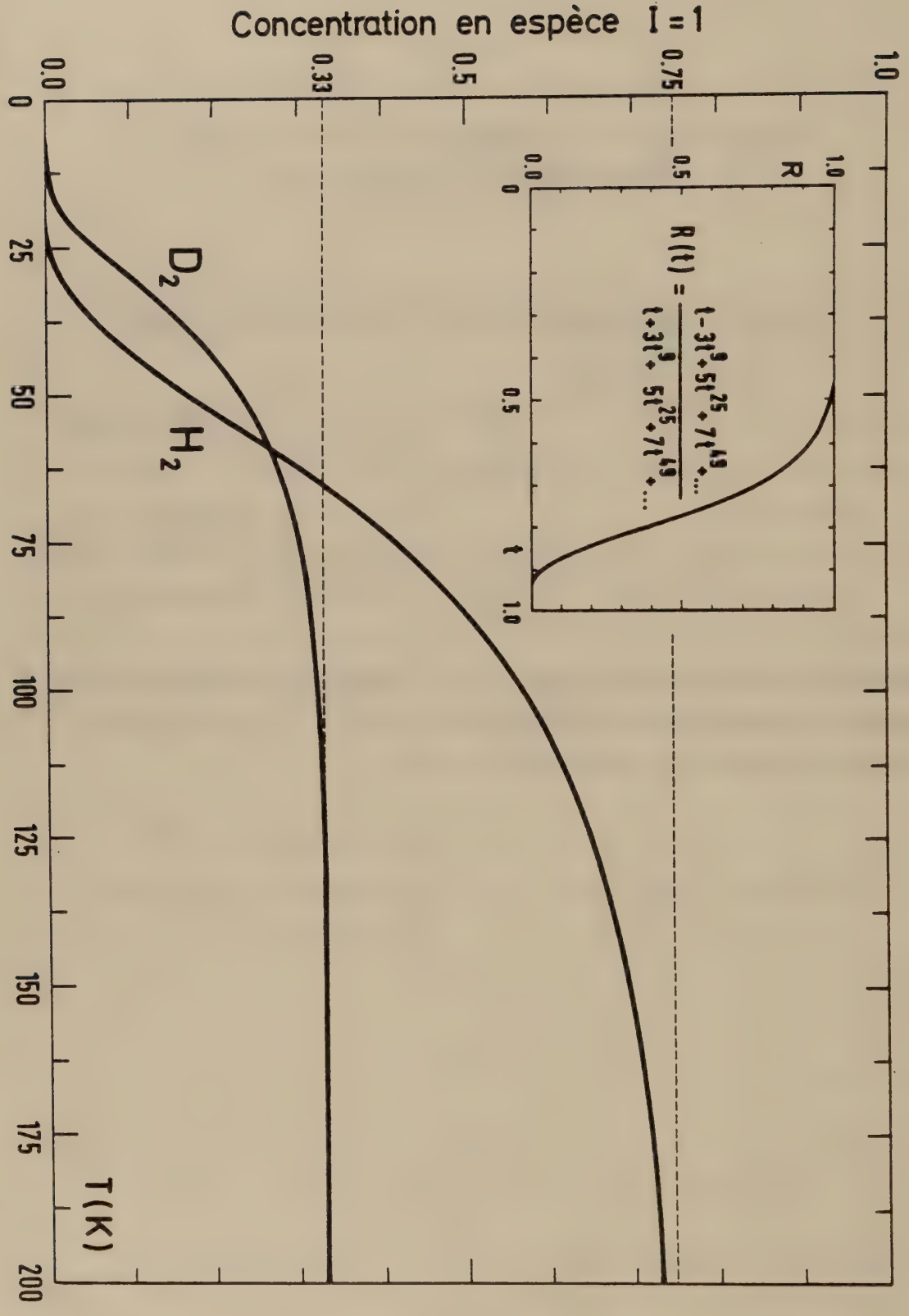


Figure C2 : Concentrations d'équilibre en espèce I = 1 en fonction de la température. En encadré, valeur moyenne de l'opérateur de parité de la fonction d'onde orientationnelle en fonction de $t = \exp(-B/4T)$.

On déduit facilement* de ces formules la concentration d'espèce J = 1 pour toutes les températures (voir figure C2).

c) Du fait de la symétrie du nuage électronique, le premier moment électrostatique non nul de la molécule est son moment quadrupolaire. La valeur Q portée dans la table 1 est celle de l'état orientationnel dans lequel l'axe de la molécule est bien localisé. Cet état fait intervenir une infinité de valeurs de J. Suivant les niveaux J, l'axe intermédiaire est localisé différemment et la valeur moyenne $\langle Q \rangle_J$ est différente. Elle vaut zéro pour J = 0 (état complétement symétrique) et au maximum $\frac{20}{5}$ pour J = 1 (axe partiellement localisé, semblable à l'orbitale atomique p, voir annexe).

La distribution des charges du nuage électronique rend aussi possible l'existence d'un moment dipolaire magnétique pour les niveaux de la molécule. Dans l'état J = 1, ce moment est au maximum environ 3 fois plus petit que le moment magnétique nucléaire (et 2 fois plus petit que dans le D_2, voir table 1). En fait nous verrons que ce moment orbital ne joue qu'un rôle négligeable.

Examinons maintenant les caractéristiques du problème orientationnel dans le solide.

b) Des spins sur un réseau

Tout d'abord, la caractéristique remarquable du solide est la petitesse des interactions anisotropes entre molécules. Cela est dû à la faible excentricité des molécules en regard de leur séparation [KR60]. La figure C3 illustre cette quasi-sphéricité en donnant la carte électronique de deux molécules voisines. Pour fixer les idées on peut dire que l'échelle d'énergie de la partie anisotrope de l'interaction entre deux molécules voisines est de l'ordre de 1K alors que l'énergie caractéristique de la partie isotrope est donnée par la température de Debye qui est de

---

*Il est intéressant de remarquer que la fonction R(t) présente une singularité essentielle à t = 1. Nous présentons ici les résultats d'un calcul dû à M. Goldman et D. Estève :

$$R(t) \underset{t \to 1}{\sim} -\frac{\pi^{3/2}}{(-4 \log t)^{\frac{1}{2}}} e^{+\frac{\pi^2}{16 \log t}}$$

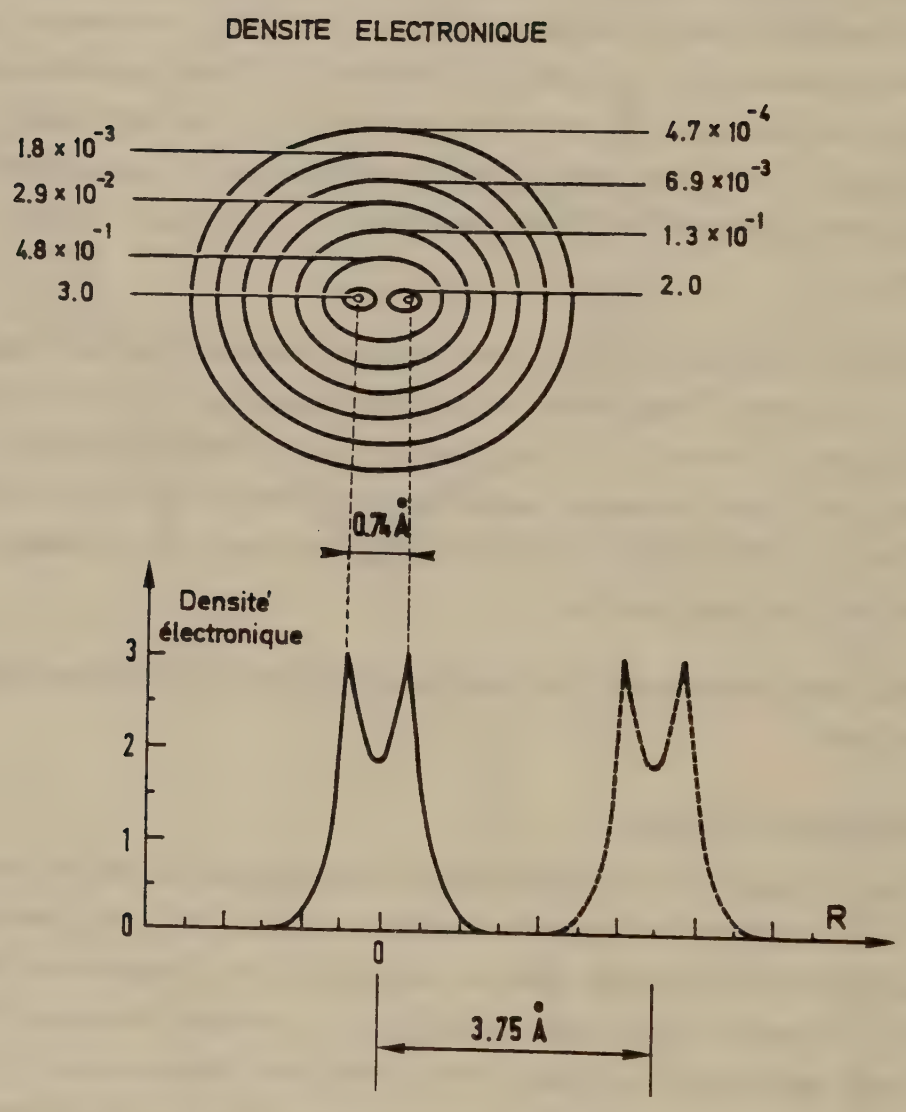


Figure C3 : Cartes électroniques de la molécule d'hydrogène d'après [S80]. En tireté, densité électronique d'une molécule voisine respectant la distance intermoléculaire. Il apparaît clairement que l'excentricité du nuage électronique de la molécule est petite en comparaison de cette distance.

l'ordre de 100K*. On peut donc considérer qu'à des températures de l'ordre de 1K les centres de gravité des molécules sont fixes et que les seul degrés de liberté qui subsistent dans le cristal sont les orientations des molécules. Et là un autre effet intervient : la grande séparation des niveaux rotationnels en comparaison des énergies anisotropes. Il en résulte que les molécules conservent les mêmes états quantiques que dans le gaz. Notamment le nombre quantique J reste, avec une excellente approximation, un bon nombre quantique** Il joue le même rôle dans ce problème que le spin S des atomes dans un corps magnétique isolant.

Nous avons donc affaire à des spins orientationnels bien localisés sur les noeuds d'un niveau. Mais quel est ce réseau ? Nous touchons là un problème complexe qui n'est pas entièrement résolu. Un fait est certain : l'hydrogène sous sa pression de vapeur cristallise dans le réseau hcp [KSM30]. Mais il semblerait que, si on ne tient compte que de la partie isotrope de l'interaction entre les molécules (ou, ce qui revient au même, si l'on ne s'intéresse qu'au para hydrogène (ortho deutérium) pur), ce soit le réseau fcc qui soit le plus stable à température nulle [S80]. Toutefois, la différence d'énergie étant très faible $1 - E_{fcc}/E_{hcp} \approx 3 \times 10^{-5}$ [BZ76] et les barrières de potentiel élevées, le cristal hcp subsiste de façon métastable à basses températures, du moins lorsque la concentration d'espèces J = 1 est inférieure à 0.55. Par contre, pour les concentrations supérieures à 0.55, l'ordre orientationnel fournit un mécanisme qui déclenche la transition structurale lors du refroidissement et on peut obtenir la phase fcc à basse température. La stabilité de la phase fcc, indépendemment de tout ordre orientationnel, est confirmée par les expériences dans lesquelles en élevant la température du cristal jusqu'à faire disparaître l'ordre orientationnel, on conserve la structure fcc jusqu'à des températures relativement élevées [SMD68],[RMH70],[JMR69].

*Il faut néanmoins remarquer que la température du point triple est de 15°K.

**[BS77] Silvera et Berhout trouvent expérimentalement un mélange de l'ordre de 1% de niveau J = 3 dans J = 1, en accord avec la théorie.

c) Un alliage aléatoire

Lorsqu'on liquéfie l'hydrogène, on obtient un mélange de molécules ortho dans l'état orientationnel le plus bas compatible avec leur symétrie, soit J = 1, et de molécules para qui, elles, sont dans l'état fondamental J = 0. Là encore intervient la petitesse de la partie anisotrope de l'interaction entre molécules : lors de la solidification, qui met en jeu les interactions isotropes, on forme un cristal dans lequel les sites sont occupés aléatoirement par un ortho-H_2 ou un para-H_2. Si l'on part du gaz à 300K et que l'on opère en quelques minutes, la concentration d'espèce J = 1 dans le solide sera celle du gaz à haute température, c'est-à-dire environ 0.75. Mais comme nous l'avons dit, les molécules dans l'état J = 1, métastable, vont se convertir en molécules dans l'état J = 0, qui est l'état thermodynamiquement stable.

La conversion est très différente dans l'hydrogène et le deutérium et cela pour deux raisons :

i) Le mécanisme de la conversion est l'interaction dipole-dipole entre les noyaux de molécules différentes, interaction qui ne commute pas avec le spin nucléaire total d'une molécule. Or les moments magnétiques des noyaux H et D sont très différents. De plus l'espèce J = 0 du deutérium peut avoir un spin nucléaire non nul (I = 0 et I = 2) alors que pour l'hydrogène, le spin nucléaire est identiquement nul. A concentration égale d'espèce J = 1, les champs magnétiques d'origine nucléaire vus par ces espèces sont donc différents dans l'hydrogène et le deutérium.

ii) La différence d'énergie rotationnelle entre états ortho et para est plus petite dans le deutérium que dans l'hydrogène. Dans le deutérium cette énergie peut être emportée par un phonon (température de Debye = 109K) alors que dans l'hydrogène le processus nécessite la création de deux phonons.

Hydrogène

Le processus s'écrit :

$$O^{J=1}_{I=1} + O^{J=1}_{I=1} \longrightarrow O^{J=1}_{I=1} + P^{J=0}_{I=0} + 2 \text{ phonons}$$

La conversion est donc bimoléculaire et par conséquent gouvernée par l'équation

$$\dot{X} = - k X^2$$

Nos mesures de concentration (voir partie technique) donnent $k = 1,85 \pm 0,03\ 10^{-2}$ par heure* en accord avec la valeur donnée par Silvera de $1.90 \pm 0.05\ 10^{-2}$ [S80]. La résolution de l'équation donne

$$X^{-1}(t) = X^{-1}(o) + kt$$

Deutérium

Deux processus sont possibles:

$$P^{J=1}_{I=1} + P^{J=1}_{I=1} \rightarrow O^{J=0}_{I=0,2} + P^{J=1}_{I=1} + 1 \text{ phonon}$$

$$P^{J=1}_{I=1} + O^{J=0}_{I=2} \rightarrow O^{J=0}_{I=0,2} + O^{J=0}_{I=2} + 1 \text{ phonon}$$

La conversion est alors gouvernée par l'équation :

$$\dot{X} = - k X^2 - k' X (1-X)$$

Suivant Milinko and Sibileva [MS75], $K \simeq K'$ avec $K' \simeq 5.3 \pm 0.3\ 10^{-4}$ heure en accord avec la valeur de Berkhout et al [BS77] qui trouvèrent $6.3 \pm 0.1\ 10^{-4}$ heure^{-1}. Nous trouvons $K' = 17.8 \pm 0.2\ 10^{-4}$ heure^{-1} et $K = 2.3 \pm 0.2\ 10^{-4}$ heure^{-1} ce qui est plus en accord avec la valeur théorique [MN-56]. Toutefois il se peut que la présence de trace d'oxygène , très efficace pour catalyser la conversion, ait notablement augmenté les taux de conversion. Ces résultats n'affectent pas néanmoins les déterminations de la concentration de nos échantillons ainsi que nous le verrons dans la partie consacrée aux mesures de RMN.

La conversion ortho-para est très utile pour obtenir des échantillons de concentration variable : il suffit de laisser vieillir l'échantillon.

---

* La théorie ne commet qu'une erreur de 5% pour la prédiction de cette valeur [MN56][BH73].

D'après la figure C2 il semblerait que les concentrations $X \geq 0.75$ et $X \geq 0.33$ respectivement dans l'hydrogène et le deutérium soient inaccessibles sans l'intervention d'un démon de Maxwell ! Il n'en est rien : on peut couvrir toutes les concentrations de 0 à 1 en utilisant le phénomène d'adsorption préférentielle des espèces J = 1 sur un substrat d'alumine (le détail des méthodes de préparation de ces échantillons "enrichis" est discuté dans la partie "techniques expérimentales").

Les équations de réactions bimoléculaires écrites ci-dessus reposent sur l'hypothèse d'une distribution aléatoire des molécules. On pourrait penser qu'en phase solide la conversion par elle-même conduirait à une distribution non-uniforme. Il semble qu'il n'y ait pas d'effet important de ce genre, car les propriétés des échantillons sensibles au désordre des alliages ortho-para ne semblent pas dépendre de la façon dont on les prépare [S80].

En conclusion, le désordre dans les mélanges ortho/para est du type substitutionnel. La concentration est une variable bien contrôlée. On peut la faire varier de façon continue en laissant vieillir l'échantillon.

d) Une interaction "frustrante"

Les molécules J = 0 étant complètement symétriques, elles ne jouent le rôle que d'un diluant inerte. Par contre, les molécules J = 1 sont couplées entre elles par les interactions anisotropes dont la plus importante est de loin l'interaction électrostatique quadrupole-quadrupole.

L'interaction entre deux molécules J = 1 sur les sites i et j est donnée (voir annexe) par l'expression :

$$\mathcal{H} = \sum_{mn} \Gamma_{ijmn}\, \theta_{im}\, \theta_{jn}$$

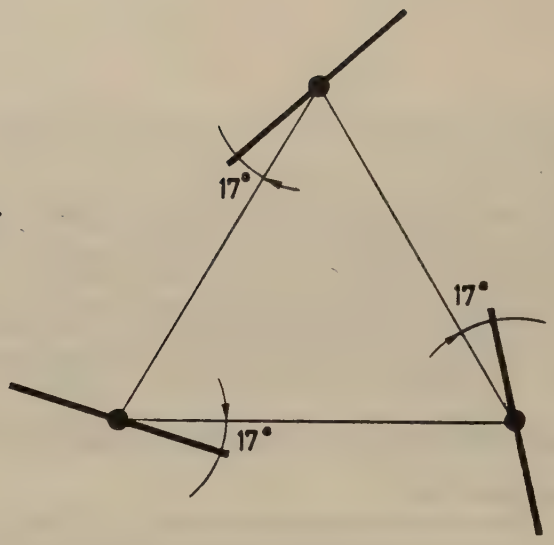
Les opérateurs θ_{im} sont quadratiques par rapport aux opérateurs J_x, J_y et J_z ; ils sont les équivalents dans ce problème des opérateurs S_x, S_y et S_z employés pour les atomes magnétiques.

La matrice Γ_{ijmn} est anisotrope vis-à-vis de l'orientation de la paire (i,j) dans le cristal. Elle est donnée par l'expression

$$\Gamma_{ijmn} = \left(\frac{4\pi}{19}.70\right)^{\frac{1}{2}} \Gamma_{ij}^{eff}\, C^{224}_{mn}\, Y^{*}_{m+n}(\hat{R}_{ij})$$

(voir annexe pour la signification des notations).
Le coefficient Γ_{ij}^{eff} fixe l'échelle d'énergie de l'interaction. Il est dominé par le terme quadrupolaire électrostatique $\frac{6}{25}\frac{Q^2}{R_{ij}^5}$ Q étant le moment quadrupolaire de la molécule isolée. Il s'y ajoute des corrections dues au mouvement de point zéro de la molécule ($\langle R \rangle \neq R$) [H70] ainsi qu'à la partie anisotrope de l'interaction Van der Waals [NHA76]. Du point de vue de la symétrie de l'hamiltonien tout se passe néanmoins comme si les molécules n'étaient couplées que par la seule interaction quadrupolaire. Les valeurs de Γ_{eff} portées dans la table C1 sont déduites des expériences [HBH77][S80]. L'interaction entre molécules étant dominée par le terme quadrupolaire et celui-ci étant à courte portée ($\sim R^{-5}$), on peut considérer en première approximation que l'on a affaire à une interaction ne s'exerçant qu'entre molécules premières voisines.

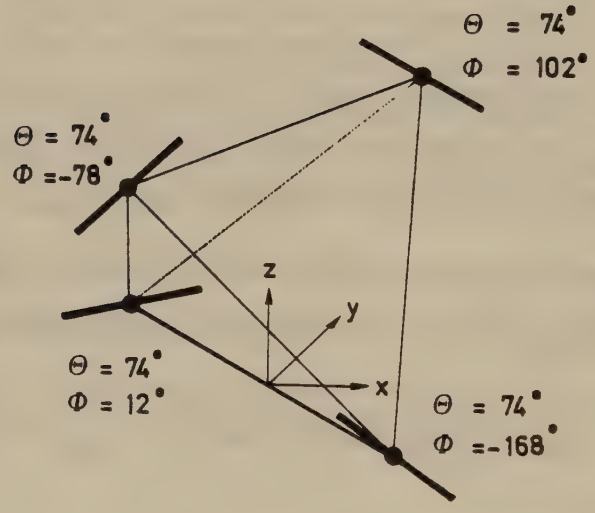
On peut se poser la question de savoir si, indépendamment de leurs interactions orientationnelles avec les autres molécules, les molécules



TRIANGLE

$E_{paires} = 0.96\ E_o$

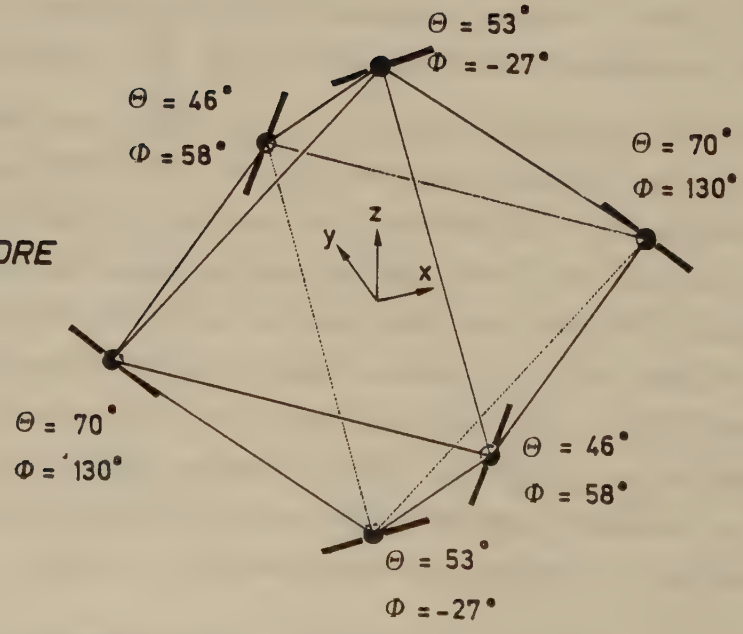
dégénérescence : 2



TETRAEDRE

$E_{paires} = 0.68\ E_o$

dégénérescence : 12



OCTAEDRE

$E_{paires} = 0.58\ E_o$

dégénérescence : 24

Figure C4 : Configurations d'énergie minimale d'amas élémentaires. θ et ϕ sont les angles sphériques permettant de repérer l'orientation d'un quadrupole. θ : angle zenithal , ϕ : angle azimutal.

J = 1 ne sont pas soumises à un champ cristallin dû à une déformation du cristal provoqué par l'irrégularité de la disposition des 2 espèces sur le réseau. La réponse est donnée par les expériences de Hardy et al [HBH77] qui donnent une valeur de 14mK pour ce champ dans le cas d'une paire isolée*. Cette faible valeur en comparaison du couplage quadrupolaire nous permet de considérer que les quadrupoles ne sont couplés qu'entre eux.

Bien que l'interaction quadrupolaire soit plus compliquée que les interactions rencontrées habituellement en magnétisme comme par exemple, l'interaction d'Heisenberg, son intérêt est de présenter la propriété de frustration.

Toulouse a défini la frustration comme la caractéristique d'un système de particules en interaction de ne pas posséder d'état satisfaisant simultanément toutes ses interactions [T81]. C'est le cas des systèmes de quadrupoles placés régulièrement sur un réseau tridimensionnel quelconque : les paires ne peuvent adopter simultanément la configuration en T d'énergie minimum (voir figure 4 en annexe). Le défaut d'énergie est important, environ 50% de l'énergie d'une paire isolée (calcul effectué pour les quadrupoles classiques voir annexe). A notre connaissance, le seul réseau compatible avec l'interaction quadrupolaire est le réseau plan carré.

A défaut de pouvoir minimiser l'énergie des paires, le système de quadrupoles sur le réseau infini peut-il minimiser l'énergie d'amas élémentaires contenant un plus grand nombre de molécules ?

En d'autres termes n'est-il pas possible de résoudre le compromis énergétique à l'échelle locale, la structure totale d'énergie minimale étant obtenue par juxtaposition de cellules élémentaires d'énergie minimale ? Pour répondre à cette question qui a trait en quelque sorte au degré de frustration des systèmes de quadrupoles, nous avons calculé à l'aide d'un ordinateur les configurations d'énergie minimale d'amas élémentaires des réseaux hcp et fcc : triangle, tétraèdre et octaèdre. Les résultats sont portés sur la figure C4. On constate, d'une part, que chaque paire de quadrupoles a une énergie inférieure en valeur absolue à celle qu'elle aurait isolément (E_0), et que le défaut d'énergie s'accroît avec la

* Schweitzer et al [SWH79] trouvent 8mK pour le champ cristallin dans le cas d'une molécule isolée pour laquelle l'environnement est beaucoup plus symétrique.

taille de l'amas. D'autre part les configurations d'énergie minimale sont nombreuses : la dégénérescence des états fondamentaux est une conséquence de la frustration [T81]. La frustration se manifeste de plus par le fait qu'aucune de ces configurations ne peut être répétée à l'infini sur le réseau complet. Toutefois la structure de l'octaèdre est très proche de la structure pa3 adoptée par les quadrupoles sur le réseau fcc. (Voir plus loin). Cela donne une idée de la complexité des corrélations que le système doit développer pour pouvoir nucléer la phase ordonnée.

Remarquons que ces calculs effectués avec l'hamiltonien quadrupolaire classique peuvent être transposés au cas quantique à condition de négliger les corrélations quantiques (approximation semi-classique voir annexe).

EN RESUME : Le problème de l'ordre orientationnel dans les hydrogènes solides est celui de spins quantiques J = 1 placés aléatoirement sur les noeuds d'un réseau cristallin et interagissant par leurs moments quadrupolaires. Notons que la concentration X des spins est ici une variable continue : les molécules J = 1 se "désintègrent" progressivement en J = 0 et il suffit de laisser vieillir l'échantillon pour explorer les différentes concentrations. Le taux de conversion de 2% par heure dans l'hydrogène (1,2% par jour dans le deutérium) laisse le temps de faire des expériences à concentration "fixe".

2. REGIONS LIMITES DU DIAGRAMME DE PHASE

Le diagramme de phase concentration-température des alliages ortho-para d'hydrogène et de deutérium est porté sur la figure C5. Deux concentrations jouent un rôle particulier :

a) la concentration critique $X_{OLP} = 0,55$ pour la disparition de l'ordre à longue portée dont nous donnerons plus loin les caractéristiques et

b) la concentration de percolation $X_p = 0,19$ du réseau hcp en-dessous de laquelle il n'existe plus d'amas infini de quadrupoles couplés entre eux (en limitant l'interaction aux premiers voisins, ce qui, nous l'avons vu, est une approximation raisonnable).

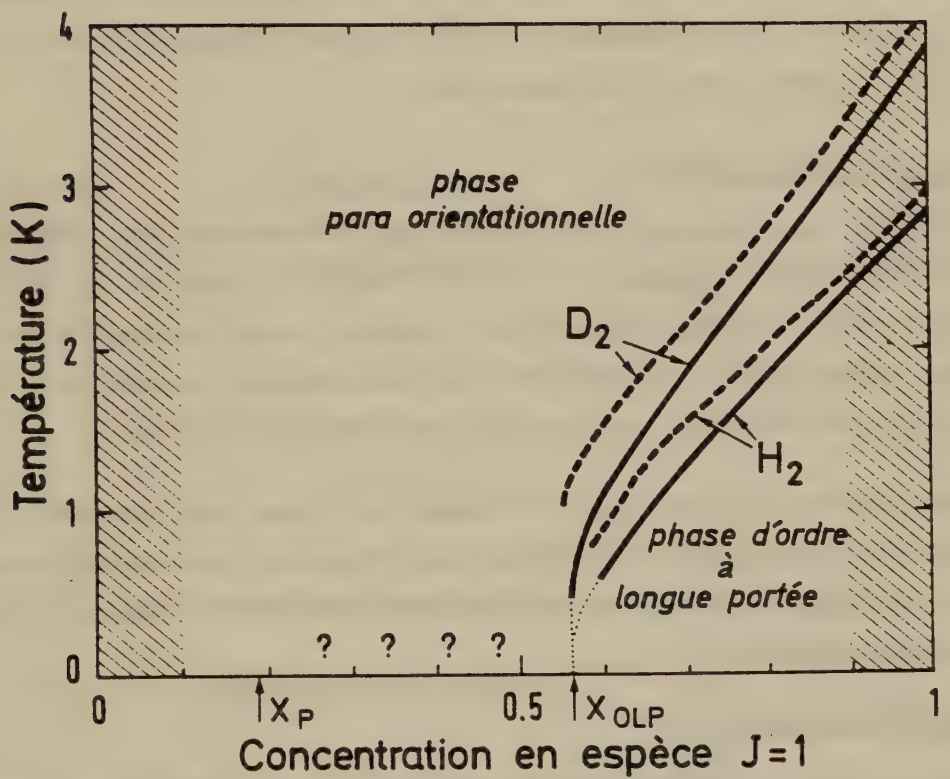


Figure C5 : Diagramme de phase des alliages ortho-para d'hydrogène et de deutérium. En trait plein : transition orientationnelle accompagnée de la transition structurale hcp → fcc. En tireté, transition orientationnelle sur le réseau fcc stabilisé par cyclage thermique. X_p : concentration de percolation, X_{OLP} : concentration critique pour l'ordre à longue portée. Les points d'interrogation correspondent au régime de concentration intermédiaire dont l'ordre orientationnel est l'objet principal de cette thèse.

Les lignes continues indiquent la transition orientationnelle accompagnée de la transition hcp → fcc lors du premier refroidissement du cristal. (Ainsi que nous l'avons vu, la phase hcp est métastable à basse température et la transition orientationnelle déclenche la transition cristalline). Néanmoins la ligne de transition orientationnelle a une existence propre puisqu'il est possible, par un cyclage thermique approprié, de stabiliser la phase fcc de façon à ce que la transition orientationnelle ait lieu sur le réseau fcc (lignes pointillées).

Dans ce diagramme de phase seules les régions limites (hachurées sur la figure C4) correspondant à $X \to 0$ (régime d'impureté) ou $X \to 1$ (espèce $J = 1$ pure) sont bien comprises.

a) Le régime d'impureté

Nous nous intéressons ici aux alliages ortho-para avec une concentration très faible d'espèce $J = 1$, de l'ordre de quelques %. Les molécules sont alors essentiellement soit isolées, soit regroupées en paires. Ce régime permet ainsi de connaître les interactions auxquelles sont soumises les molécules et qui ont été mentionnées plus haut.

Nous voulons indiquer ici brièvement la façon dont apparaît l'ordre orientationnel dans ces cas simples. Les résultats nous permettront de discuter le cas plus complexe des systèmes à un grand nombre de quadrupoles en interaction.

i) Molécule isolée

Dans ce cas, l'hamiltonien ne comprend qu'un terme dû au champ cristallin et qui s'écrit

$$\mathcal{H} = \frac{v}{2}\left(3J_z^2 - 2\right)$$

en supposant que le gradient de champ électrique est de symétrie cylindrique. L'axe de quantification est choisi le long de l'axe du gradient de champ.

La quadrupolarisation (voir annexe) est alors dirigée le long de

ENERGIE	DEGENERESCENCE	FONCTION d'ONDE
6Γ	(1)	$\frac{1}{\sqrt{6}}\{\|+1-1\rangle+\|2100\rangle+\|-1+1\rangle\}$
Γ	(2)	$\|\pm1\ \pm1\rangle$
0	(1)	$\frac{1}{\sqrt{3}}\{\|+1-1\rangle-\|100\rangle+\|-1+1\rangle\}$
	(1)	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\|+1-1\rangle-\|-1+1\rangle\}$
	(2)	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\|\pm10\rangle-\|10\pm1\rangle\}$
-4Γ	(2)	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\|\pm10\rangle+\|10\pm1\rangle\}$

Figure C6 : Schéma des niveaux d'une paire de quadrupoles quantiques.

cet axe et est telle que

$$\eta = \left\langle \frac{\sqrt{3}}{2} \left(J_x^2 - J_y^2 \right) \right\rangle_T = 0$$

$$\sigma = \left\langle \frac{2 - 3J_z^2}{2} \right\rangle_T = \frac{e^{+\beta\vartheta} - e^{-\frac{\beta}{2}\vartheta}}{e^{+\beta\vartheta} + 2e^{-\frac{\beta}{2}\vartheta}}$$

avec

$$\beta = \frac{1}{T}$$

La situation est tout à fait analogue à celle d'un spin $\frac{1}{2}$ dans un champ pour lequel l'hamiltonien s'écrit $\mathcal{H} = hS_z$ et dont la polarisation est donnée par la fonction de Brillouin.

ii) Paire isolée

L'hamiltonien de l'interaction quadrupolaire a été indiqué plus haut. Il peut être diagonalisé exactement, et le schéma des niveaux est donné sur la figure C6. La quadrupolarisation de chaque molécule est encore axiale et dirigée suivant l'axe et vaut [CG71] :

$$\eta = 0$$

$$\sigma = \frac{\frac{1}{2} e^{4\beta\Gamma} - e^{-\beta\Gamma} + \frac{1}{2} e^{-6\beta\Gamma}}{2e^{4\beta\Gamma} + 4 + 2e^{-\beta\Gamma} + 2e^{-6\beta\Gamma}}$$

L'évolution de la quadrupolarisation en fonction de la température est portée sur la figure C7 et comparée avec celle de la molécule isolée dans un gradient de champ électrique.

Avec la paire s'arrête l'analogie entre quadrupoles électriques et dipoles magnétiques.

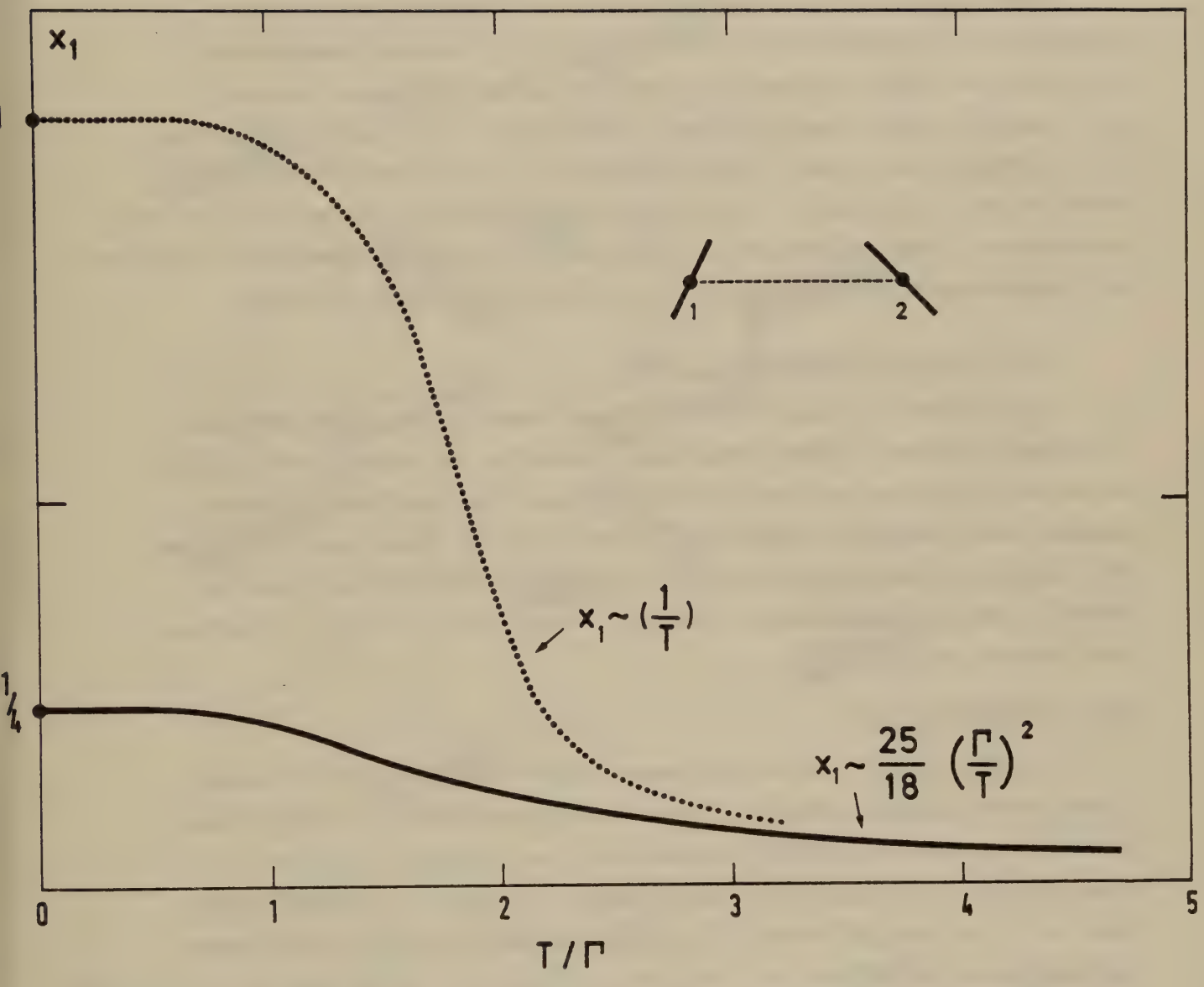


Figure C7 : Quadrupolarisation d'une paire de quadrupoles en fonction de la température. Pour comparaison, on a représenté en pointillé l'évolution avec la température de la quadrupolarisation d'un quadrupole unique dans un gradient de champ électrique.

Pour une paire de spins $\frac{1}{2}$ couplés par un hamiltonien du type Heisenberg ou du type dipole-dipole, la polarisation reste nulle à toute température. C'est la conséquence de l'invariance de l'hamiltonien par rapport à l'inversion simultanée des deux spins.

Pour la paire de quadrupoles axiaux, il n'existe pas de telle symétrie et la quadrupolarisation est *non nulle* à toute température. Cet effet est très important et jouera un grand rôle dans la suite de l'exposé. Notons que la valeur d'équilibre à T = 0 est $\sigma = \frac{1}{4}$. C'est la conséquence de ce que l'état fondamental de la paire présente des corrélations quantiques qui entraînent la délocalisation de l'axe des quadrupoles. Cette situation est différente de celle du quadrupole isolé qui est complètement quadrupolarisé à T = 0 dans un gradient de champ.

b) Le cas de l'espèce J = 1 pure

Le problème de l'ordre orientationnel dans l'ortho-hydrogène pur a soulevé un grand intérêt théorique à cause de sa relative simplicité et de son statut de système "modèle" : toutes les interactions étant connues sans paramètre ajustable, on peut espérer tester sur ce système les théories de mécanique statistique pour la prévision de l'état ordonnés à basses températures et de sa transition de phase à partir des premiers principes.

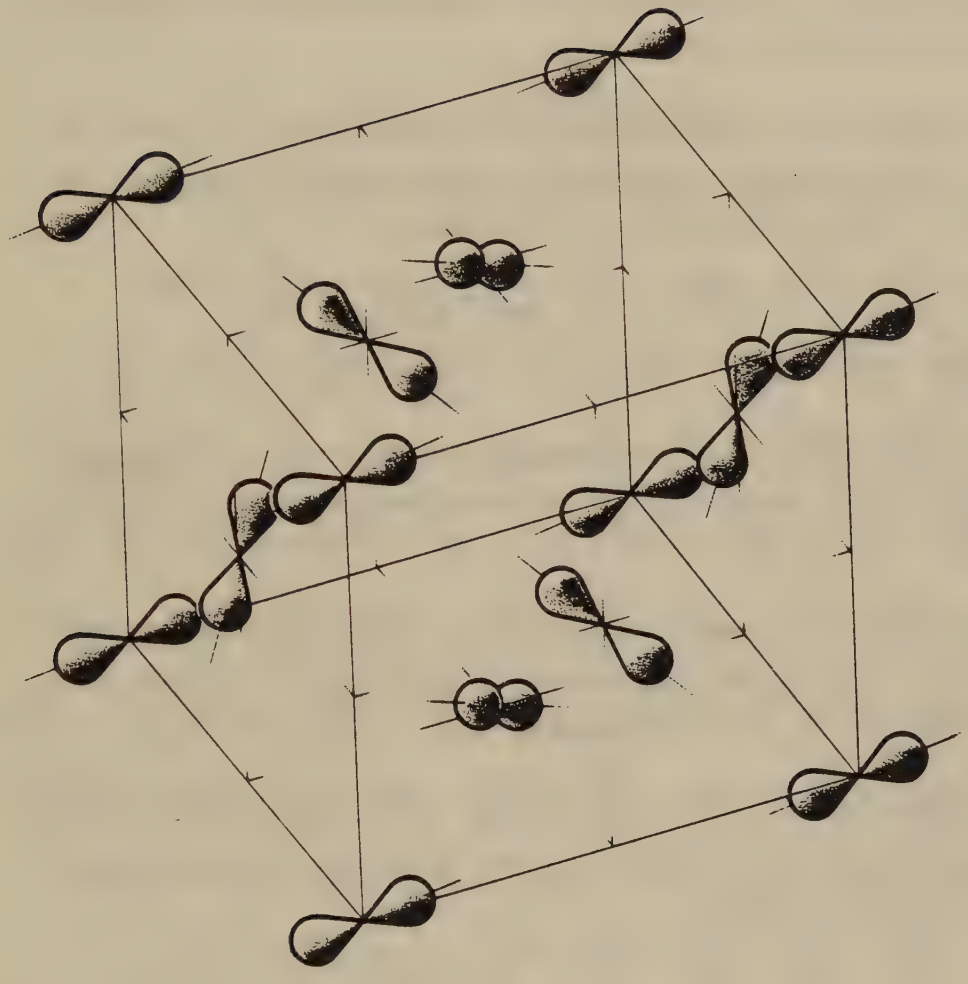
Etat ordonné à T = 0

Le premier volet de ce programme - prévision des états ordonnés - a été, après quelques déboires dûs à la méconnaissance du réseau sous-jacent*, couronné de succès. On prévoyait une structure ordonnée à 4 sous-réseaux (voir figure C8) appartenant au groupe pa3 / [NN66], structure qui a été définitivement confirmée par les mesures d'effet Raman de Hardy et al [HSM75].

Cette structure est relativement complexe et il existe 8 façons de la réaliser sur le réseau fcc. La complication de cette structure provient directement de la frustration. Les molécules, ne pouvant pas toutes être mutuellement perpendiculaires sur le réseau fcc, cherchent

---

*On considère maintenant, (voir plus haut) qu'aux températures où les molécules sont ordonnées orientationnellement, la phase cristalline stable est la phase fcc.



LA STRUCTURE PA 3

Figure C8 : Elle comprend 4 sous-réseaux cubiques d'un réseau fcc imbriqués les uns dans les autres. Les molécules appartenant au même sous-réseau adoptent la même orientation. Ces quatre orientations correspondent aux diagonales de la maille cubique. On a voulu suggèrer ici les fonctions d'onde orientationnelles donnant la probabilité de présence de l'axe internucléaire (cf figure H7). Il ne faut pas les confondre avec les fonctions d'onde électroniques donnant la densité du nuage électronique des molécules.

à trouver un compromis. Dans la structure pa3, le défaut d'énergie est réparti de façon uniforme sur tous les liens qui ont alors une énergie environ deux fois plus faible que celle de la paire isolée dans son état fondamental (cf dernière configuration de la figure 4 en annexe ; nous ne considérons ici que les configurations semi-classiques et oublions les effets de corrélations quantiques).

On peut rapprocher la structure pa3 de la structure à 3 sous-réseaux adoptée sur le réseau triangulaire par des spins XY couplés par une interaction "pseudo quadrupolaire" s'écrivant

$$E = E_0 \cos 2(\phi_i - \phi_j)$$

(voir figure C9).

Pour cette structure à 3 sous-réseaux, le motif de base est le triangle, lequel a les mêmes configurations d'énergie minimum s'il est isolé.

De la même façon, on peut considérer que le motif de base de la structure pa3 est l'octaèdre pour lequel la configuration d'énergie minimale est très proche de celle adoptée dans le réseau infini.

Ces considérations donnent une idée des conséquences de la frustration sur la complexité des corrélations que le système doit développer pour choisir la phase ordonnée.

Excitations

Les excitations de la phase ordonnée sont des librons , excitations collectives correspondant à des librations des molécules autour de leur position d'équilibre. Il y a en tout 8 branches [UM67][RE68], que l'on peut prévoir à partir de la symétrie de la structure ordonnée. Remarquons que l'anisotropie de l'interaction quadrupolaire donne un "gap" au spectre des excitations : il n'y a pas de libron pour $\omega \to 0$.

Les librons de la phase pa3 sont tout à fait semblables aux ondes de spin dans un système antiferromagnétique [H71]. En effet, l'état quantique "pa3" que l'on peut décrire comme un produit de fonction d'onde du type $|\hat{\zeta}>$, c'est-à-dire de fonction d'onde $m_J = 0$ avec l'axe de quantification le long de $\hat{\zeta}$ qui est ici une des 4 diagonales du cube de la

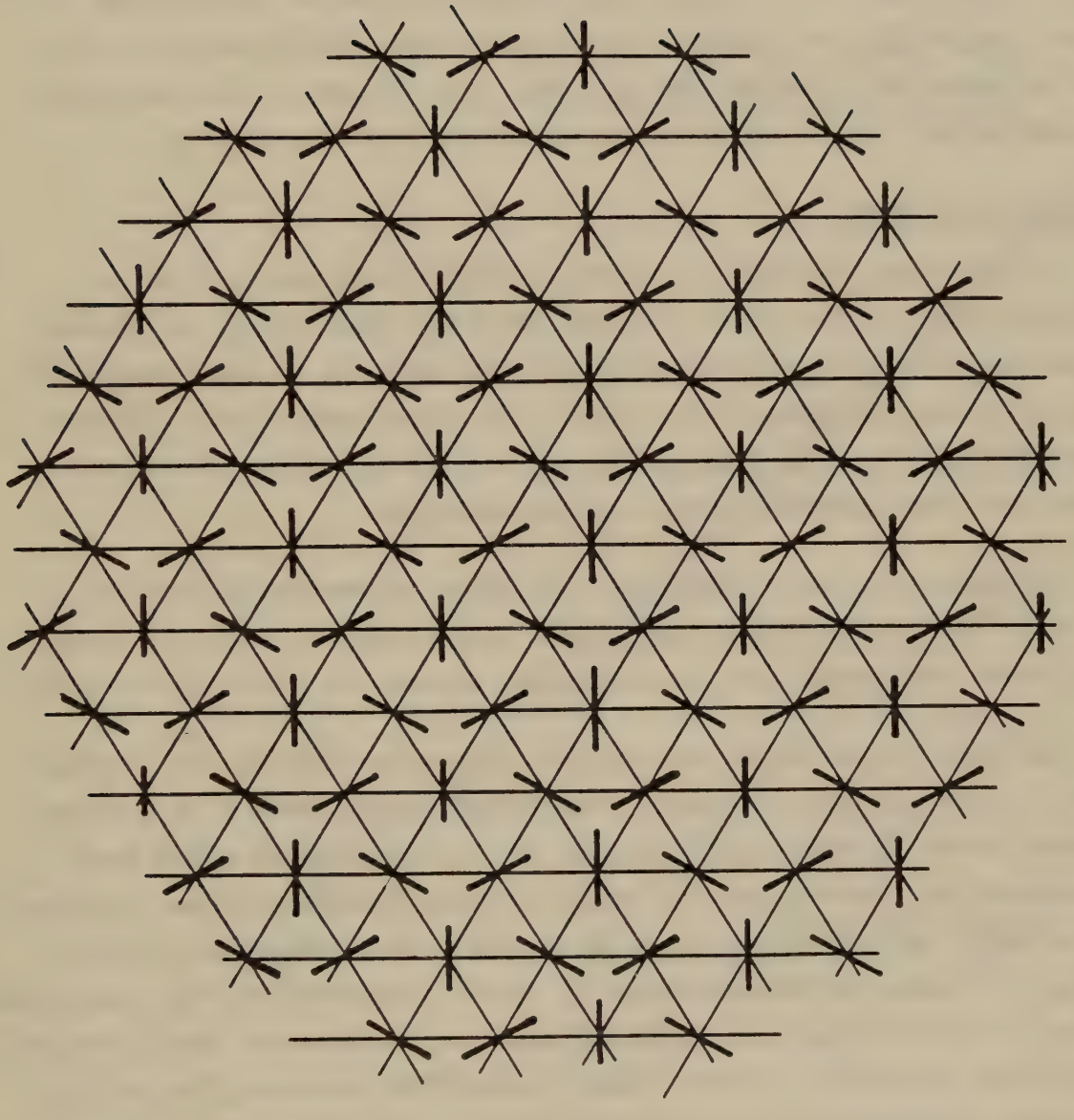


Figure C9 : Etat fondamental de tiges pseudo-quadrupolaires sur le réseau triangulaire.

cellule de base, n'est pas un état propre de l'hamiltonien. On peut dire qu'il y a, en quelque sorte, des "librons de point zéro" qui donnent un effet analogue à la déviation de spin dans les antiferromagnétiques. Cet effet de réduction du paramètre d'ordre local a été calculé par Raich et Etters [RE68] et vaut 0.98. Les corrélations quantiques (autre façon de dire que la fonction d'onde totale ne peut se mettre sous la forme d'un produit de fonction d'onde) sont donc relativement faibles dans la phase pa3. Nous verrons que dans les alliages de concentration intermédiaires ($X \leq 0.55$) elles sont beaucoup plus importantes.

Transition de phase

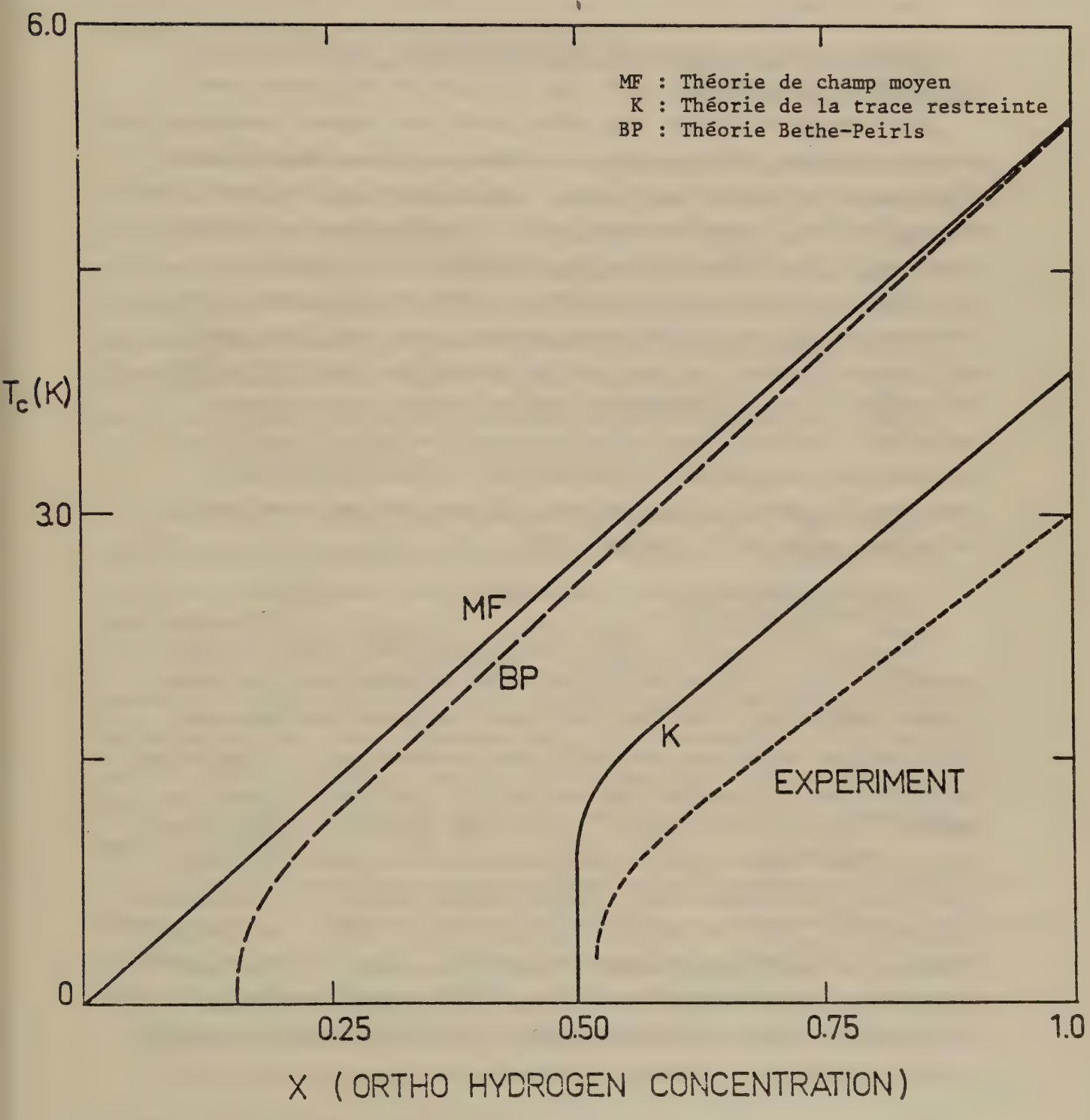
La structure ordonnée est stable à température non nulle mais au-dessus de $T_c \simeq 3K$ l'ordre à longue distance disparaît et le système adopte une phase para-orientationnelle dans laquelle la quadrupolarisation est nulle sur chaque site (notons que cette annulation de la quadrupolarisation est une conséquence de la symétrie cubique du réseau et non pas d'une symétrie propre aux quadrupoles).

La transition de la phase pa3 à la phase para-orientationnelle est du 1^{er} ordre [CMC72]. De façon assez surprenante, un calcul de champ moyen donne une température de transition erronée de 100% environ [JR67].

La raison de cet échec est que le champ moyen néglige les corrélations à courte portée et ne peut s'appliquer correctement à un système frustré. Quand le champ moyen néglige les corrélations de paire dans un système non frustré comme le modèle d'Ising ferromagnétique, il commet une erreur $\frac{1}{z}$ sur l'énergie libre de la phase haute température [B65], z étant le nombre de premiers voisins. Dans un système frustré, les corrélations de paire étant incompatibles avec les corrélations plus complexes de la phase ordonnée, l'erreur commise peut-être beaucoup plus grande. Un exemple élémentaire est le modèle d'Ising antiferromagnétique sur le réseau triangulaire, modèle résolu par Wannier [W50]. Il est si frustré que le système reste paramagnétique jusqu'à température nulle, comportement imprévisible par la théorie de champ moyen.

Différentes théories ont essayé de rendre compte de la valeur particulièrement basse de la température critique orientationnelle dans l'hydrogène solide. Celle qui a rencontré le plus de succès est celle

Figure C10 : Comparaison entre théorie et expérience pour la transition orientationnelle (d'après Sullivan [S76]).



de Sullivan [S76] qui tient compte des corrélations à courte portée par la méthode de la trace restreinte due à Kirkwood. Cette théorie a aussi le mérite de prévoir une concentration critique pour le système dilué (voir figure C10).

3. SYSTEMES DILUES DE QUADRUPOLES EN INTERACTION ET VERRES DE SPIN : SIMILARITES ET DIFFERENCES

Nous voulons développer dans cette partie de l'exposé l'analogie entre les mélanges ortho-para dans le régime des concentrations intermédiaires $0.20 \leq X \leq 0.55$ où l'ordre à longue portée ne peut être maintenu mais où il existe un amas infini de quadrupoles tous couplés entre eux, et les verres de spin. Nous adoptons ici un point de vue plus général et considérons un système de quadrupoles disposés aléatoirement sur les noeuds d'un réseau hexagonal sans nous préoccuper de la nature classique ou quantique des quadrupoles. Nous verrons que les systèmes dilués de quadrupoles sont en quelque sorte analogues aux verres de spin en champ *non nul*. Avant d'aborder cette analogie, nous rappelons quelques faits expérimentaux et théoriques de base concernant les verres de spin en nous inspirant pour une bonne partie de la revue donnée par G. Toulouse [T81].

a) Les verres de spin

Les verres de spin constituent une classe de matériaux magnétiques présentant la propriété de frustration et caractérisés par l'existence, à basse température*, d'un état dans lequel les spins sont gelés dans des directions aléatoires. Par "gelé" nous entendons que la polarisation de chaque spin (cf appendice) est non nulle et fixe dans le temps. Les exemples les plus étudiés sont i) les alliages magnétiques dilués comme $Cu_{1-x}Mn_x$, dans lesquels les interactions entre spins sont du type RKKY c'est-à-dire oscillantes avec la distance entre spins, et ii) les isolants du type $Eu_xSr_{1-x}S$ où les spins sont couplés par 2 types d'interaction d'échange en compétition l'une avec l'autre. L'existence d'un état verre de spin dans ces matériaux est maintenant bien établie par les études par neutrons, muons et effet Mössbauer [J79][M78] indiquant clairement à basse température la présence d'aimantations locales sans ordre à

---

*Nous désignons par cette locution les températures nettement inférieures aux énergies microscopiques typiques du système.

longue portée. Des études récentes de l'aimantation rémanente [FH82] montrent que dans cet état les spins sont rigidement couplés les uns aux autres*.

Le grand problème qui se pose à l'heure actuelle à propos des verres de spin est le suivant : lorsque l'on refroidit ces systèmes, arrivent -ils dans cet état vitreux par :

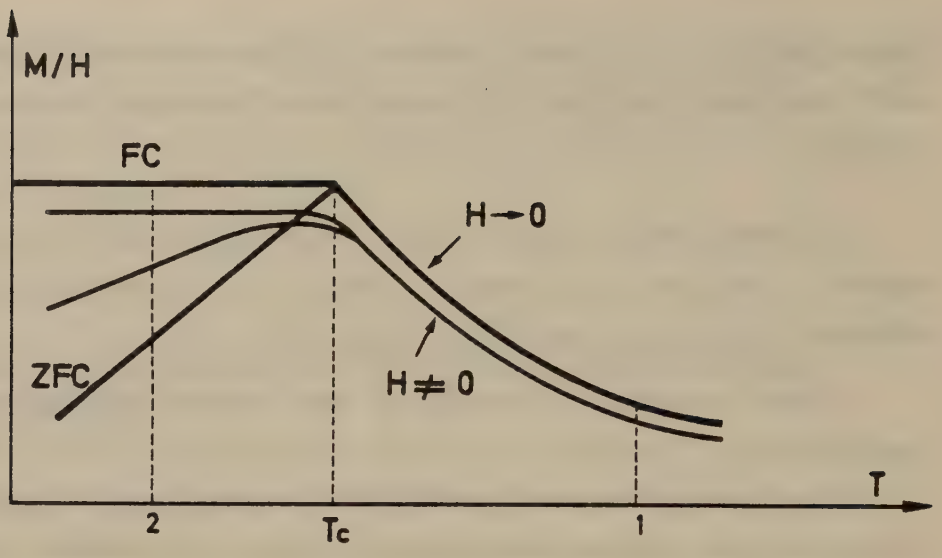
a) une transition de phase au sens thermodynamique du terme ou bien par :

b) un ralentissement extrême de la dynamique, le système restant paramagnétique à toute température. Selon cette seconde hypothèse, on "suprendrait" le système dans un de ses états accessibles, le système n'ayant pas le temps d'en changer pendant la durée de l'expérience. Un fait semble néanmoins certain : si gel dynamique il y a, l'état obtenu à basses températures est un état thermodynamiquement stable [BCT82](du moins si le champ extérieur ne varie pas) : on n'observe pas de relaxation thermique lente comme dans les verres, où, semble-t'il, l'état obtenu n'est qu'un état instable [J79].

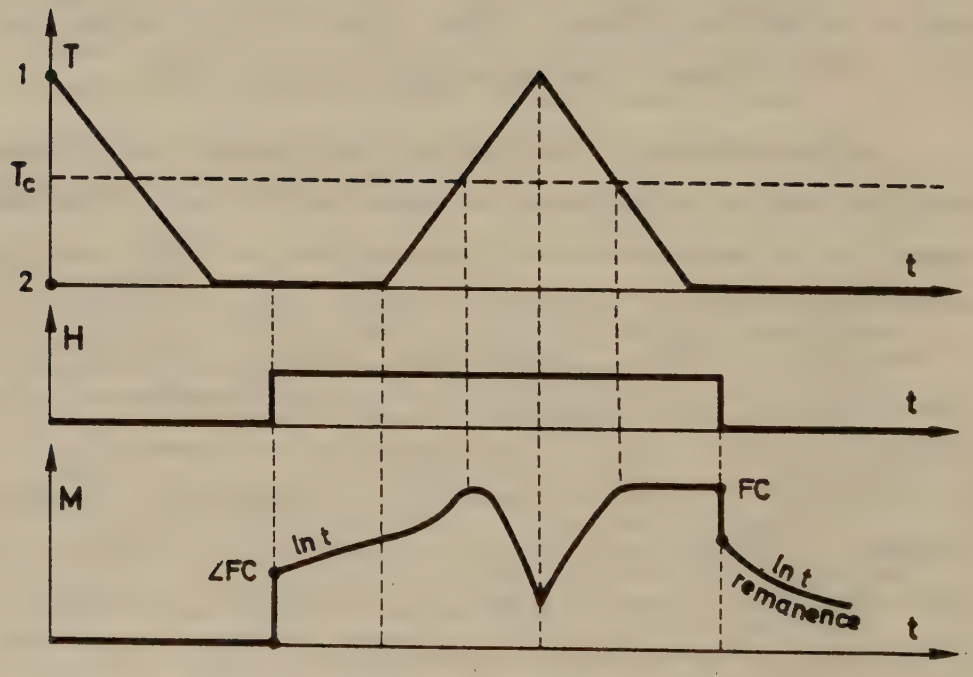
Le point de vue(a) (existence d'une transition de phase) paraît confirmé par des expériences récentes qui étudient la dépendance en champ et en température de l'aimantation. Les faits expérimentaux sont résumés dans la figure C11. Lorsque que l'on refroidit l'échantillon dans un champ, l'aimantation commence par suivre approximativement une loi de Curie puis à une certaine température bifurque pour suivre un plateau jusqu'à température nulle (branche "FC":field cooled). Si l'on coupe le champ en-dessous de la température d'apparition du plateau, l'aimantation chute pour atteindre une valeur dite rémanente, valeur qui évolue avec le temps en suivant une loi logarithmique $\sim T \ln(\tau/\tau_o)$. Si maintenant on refroidit d'abord le système en l'absence de champ et que l'on soumet ensuite l'échantillon au champ précédent, on n'obtient la même aimantation que si l'on est au-dessus de la température d'apparition du plateau. Si, par contre, on est en-dessous de cette température on obtient une valeur différente (branche"ZFC":zero field cooled) .

---

*Voir aussi les mesures de RMN d'Alloul [AH80].



a) Allure des courbes d'aimantation en fonction de la température



b) Schématisation de la méthode de mesure des aimantations FC et ZFC

Figure C11 : Mesure d'aimantation dans les verres de spin.

Le diagramme obtenu ressemble à celui d'un corps antiferromagnétique, la différence étant que les deux branches basses températures ne correspondent pas à la susceptibilité transverse ou longitudinale mais plutôt à différents modi-operandi. Une autre caractéristique particulière est que le point de bifurcation devient anguleux dans la limite des champs très faibles et s'arrondit très facilement en champ plus élevé.

Cette dernière caractéristique a été étudiée en détail et a été interprétée par la divergence de la susceptibilité non linéaire à T_c (température du point anguleux). En effet, si l'on développe l'aimantation en puissance du champ

$$M = \chi_0 H - \chi_2 H^3 + \cdots$$

il est possible d'avoir une divergence dans le terme en $\chi_2 \sim (T-T_c)^{-\gamma}$ sans singularité dans χ_0, ce qui explique les résultats expérimentaux*, du moins en ce qui concerne l'approche de T_c par les hautes températures où il n'y a pas d'irréversibilité en champ.

Cette divergence de χ_2 à T_c est prédite par la théorie de champ moyen des verres de spin. Cette théorie consiste en la solution exacte du modèle Sherington-Kirkpatrick [SK75] qui est un modèle où N spins sont tous couplés entre eux (portée infinie de l'interaction) par un hamiltonien du type Ising mais avec un couplage aléatoire

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$$

avec

$$\mathcal{P}(J_{ij}) = \mathcal{N} e^{-\frac{N J_{ij}^2}{J^2}} \qquad \mathcal{N} = \left(\frac{N}{\pi J^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Cette théorie prévoit non seulement la divergence de la susceptibilité non linéaire, mais dans sa forme la plus raffinée [P80] elle prévoit aussi le plateau de susceptibilité et même l'existence, en dessous de T_c, de l'irréversibilité (les 2 branches FC et ZFC) qui se manifeste

---

*Les résultats récents de mesures magnétocaloriques confirment ce point de vue [BCT82].

dans les calculs par la brisure de la réponse linéaire. Une prédiction de la théorie nécessite néanmoins une vérification expérimentale plus précise : il s'agit de l'existence d'une ligne critique en champ non nul.

A l'opposé du point de vue (a) défendu par les expérimentateurs effectuant des mesures d'aimantation et les théoriciens "de champ moyen" se trouve le point de vue des "expérimentateurs numériques" qui tentent de résoudre les modèles des verres de spin avec l'aide de l'ordinateur. Bien que les premiers résultats aient indiqué une transition de phase et aient reproduit un large spectre de résultats expérimentaux, une analyse plus approfondie de ces simulations a montré que leurs résultats n'étaient la conséquence que d'un grand ralentissement des temps d'évolution des systèmes [Ki79]. Certaines expériences (neutrons, muons, effet Mössbauer) semblent d'ailleurs en accord avec ce point de vue : elles n'indiquent qu'un ralentissement progressif (et inhomogène) de la dynamique des fluctuations locales au passage par la température de transition déduite des mesures de susceptibilité [M78].

Ainsi, bien qu'il soit entré dans sa période de maturité, le sujet des verres de spin reste largement ouvert. Les points de vue (a) et (b) seront peut être réconciliés lorsque l'on connaitra l'ampleur des corrections à apporter à la théorie de champ moyen définie ci-dessus pour son application aux systèmes réels (largeur de la région critique, dimensionalité critique). Pour conclure, on peut dire que les progrès réalisés ces dernières années ont démontré que le gel des verres de spin était un phénomène coopératif nouveau en magnétisme (ne pouvant pas se ramener à un cas d'antiferromagnétisme ou de superparamagnétisme) et de portée générale (les détails des interactions importent peu).

b) Le problème de l'ordre orientationnel dans les systèmes dilués de quadrupoles est-il un problème de type verre de spin ?

Nous avons vu que l'interaction quadrupolaire donnait lieu facilement à des systèmes frustrés dès qu'un petit nombre de quadrupoles étaient couplés entre eux (voir figure C4). Dans le régime des concentrations intermédiaires, on est en présence de tels amas liés les uns aux autres pour former un amas infini. Toutefois, ainsi que le montrent les résultats expérimentaux et théoriques

Système	Verres de spin magnétiques		Systèmes dilués de quadrupoles
Exemple	$Cu_{1-x}Mn_x$	$Eu_xSr_{1-x}S$	$o\text{-}H_2{}_xp\text{-}H_2{}_{1-x}$
Nature	Métal	Isolant	Isolant
Interaction	RKKY	Super Echange	EQQ
Portée de l'interaction	$1/R^3$	1^{er} et $2^{ème}$ voisins	$1/R^5$
Isotropie de l'interaction	oui	oui	non
Origine de la frustration	Interaction oscillante avec la distance entre spins	Compétition des interactions entre 1^{er} et $2^{ème}$ voisins	Incompatibilité de l'interaction quadrupolaire avec la topologie du réseau
Type de désordre	Signe aléatoire de l'interaction	Désordre substitutionnel	Désordre substitutionnel

Table C3

Comparaison entre les systèmes dilués de quadrupole et les verres de spin magnétiques.

la connectivité du réseau n'est pas suffisante* pour que les compromis énergétiques se fassent globalement et conduisent à un ordre à longue portée. Nous sommes alors dans une situation analogue à celle qui existe dans les verres de spin isolant comme EuSrS ou le désordre est aussi du type substitutionnel. Le diagramme de phase de l'hydrogène présente en effet de grandes ressemblances avec celui de EuSrS (voir figure C1 2) en ce qui concerne le domaine de l'ordre à longue portée. Le tableau C3 compare les caractéristiques du problème de l'hydrogène solide avec celles des verres de spins plus canoniques comme EuSrS et CuMn.

Malgré leurs grandes ressemblances avec les verres de spin, les systèmes dilués de quadrupoles restent à part et ceci pour deux raisons principales.

- La première est d'ordre pratique: dans les verres de spin habituels, on peut agir macroscopiquement sur les spins par un champ magnétique extérieur qui se couple à l'aimantation, et c'est justement de cette façon qu'apparaît de façon la plus nette la transition verre de spin. Dans les systèmes dilués de quadrupoles, l'analogue de cette expérience serait d'appliquer à l'échantillon un gradient de champ électrique. Il est malheureusement extrêmement difficile en pratique de réaliser un gradient de champ électrique suffisant sur un volume appréciable : rappelons que les gradients de champs électriques microscopiques dûs aux quadrupoles d'H_2 sont de l'ordre de 10^{13} V/cm^2 ! **

- La seconde raison est plus générale : il existe une différence fondamentale entre les dipoles et les quadrupoles qui est que chaque dipole se transforme en son opposé par inversion alors que les quadrupoles axiaux n'ont pas d'opération de symétrie qui les transforment

---

* On raisonne ici en considérant que l'interaction quadrupolaire s'exerce entre premiers voisins ce qui est une bonne approximation.

**Pour comparaison, les champs internes dans les verres de spin type CuMn ont pour ordre de grandeur 10T, champ réalisable en laboratoire.

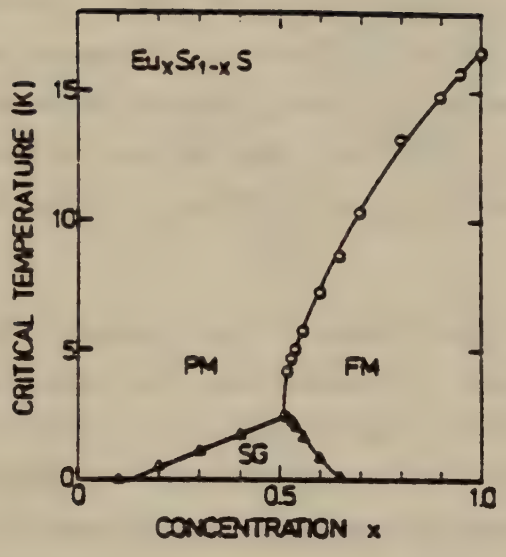


Figure C12 : Diagramme de phase de Eu Sr S (d'après [M80]).

PM : Phase para-magnétique

FM : Phase ferromagnétique

SG : Phase spin-glass

en leurs opposés*. Une inversion globable d'un système de spins dipolaires (magnétiques ou électriques) laisse invariant les hamiltoniens de couplage rencontrés habituellement en magnétisme ou dans l'étude des ferroélectriques. En champ extérieur nul, à une configuration de spin correspond une configuration opposée de même énergie de sorte que la polarisation moyenne est toujours nulle. Cette symétrie est brisée à basse température lorsque le système cesse d'explorer toutes les configurations de même énergie. Le "gel" des spins s'accompagne donc *nécessairement* d'une perte d'ergodicité [A79]. Ce n'est pas nécessairement le cas pour un système de quadrupoles. L'exemple de la paire est éloquent : nous avons vu en effet que la quadrupolarisation à T = 0 est de $\frac{1}{4}$ (cas quantique et classique). Dans le cas du triangle les calculs classiques montrent qu'elle vaut environ $\frac{1}{2}$ (le cas quantique n'a pas été encore résolu).

Ainsi, la symétrie orientationnelle est a priori brisée à toutes températures pour les systèmes de quadrupoles. Cet effet est le résultat combiné des corrélations entre quadrupoles et de l'anisotropie de l'interaction. On peut le décrire de façon suivante : à température finie, le champ quadrupolaire fluctuant que subit un quadrupole de la part de son voisin n'est pas isotrope du fait des corrélations entre les deux quadrupoles. Ce champ fluctuant a une partie statique non nulle et dirigée suivant l'axe de la paire. Il faut que l'environnement soit complètement cubique pour que cet effet soit supprimé (figure C13). Dès que l'on introduit un désordre substitutionnel dans le système de quadrupoles, l'effet est présent et se manifeste à haute température par une dépendence en $(\Gamma/T)^2$ de la quadrupolarisation** [H70b]. Notons que cette dépendance en T^{-2} est caractéristique d'un effet dû aux corrélations et diffère ainsi de la dépendance du type loi de Curie T^{-1} caractéristique d'un champ statique.

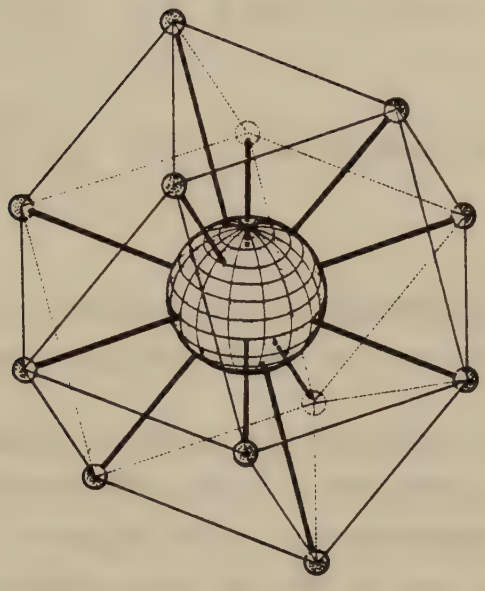
Pour un système de quadrupoles, l'équivalent du paramètre d'ordre q d'Edwards et Anderson [EA75] est tout simplement le carré du module

---

* A la différence des quadrupoles planaires (voir annexe). Malheureusement nous n'avons pas eu connaissance d'exemple de quadrupole planaire à l'échelle atomique ou moléculaire.

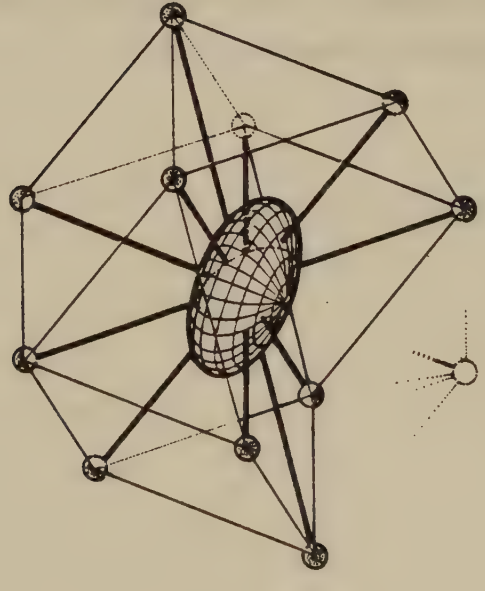
**A haute température on peut ne retenir que les corrélations de paire.

ENVIRONNEMENT CUBIQUE



$\langle Q \rangle_T = 0$

ENVIRONNEMENT NON CUBIQUE



$\langle Q \rangle_T \neq 0$

Figure C13: Quadrupolarisation induite par l'asymétrie de l'ensemble des voisins d'un quadrupole.

de quadrupolarisation (voir annexe)

verres de spin : $q = \frac{1}{N} \sum_i \left[\langle \vec{S}_i \rangle_T \right]^2$

systèmes dilués quadrupoles : $q = \frac{1}{N} \sum_i \left[\langle \overline{\overline{Q}}_i \rangle_T \right]^2$

L'effet décrit précédemment des quadrupolarisations induites par le désordre se traduit par une valeur non nulle de q à toutes températures.

On peut donc rapprocher les systèmes dilués de quadrupoles des verres de spin en champ *non nul* qui présentent aussi une symétrie locale brisée à toutes températures. La particularité des systèmes dilués de quadrupoles est que le rôle du champ extérieur est joué ici par l'irrégularité de l'environnement d'un quadrupole. De plus ce "pseudo-champ" varie avec la température. La question de savoir si cet effet peut entraîner le gel des quadrupoles sans qu'il y ait brisure d'ergodicité est abordée dans la partie E. Cette question est analogue au problème de la détermination d'un éventuel champ critique pour la disparition de la transition verre de spin.

P A R T I E D

RMN ET ORDRE ORIENTATIONNEL

RMN ET ORDRE ORIENTATIONNEL

1. LES NOYAUX, SONDES IDEALES DE L'ORDRE ORIENTATIONNEL LOCAL

Les moments magnétiques des noyaux de la molécule d'hydrogène, qui ne participent pas à l'ordre orientationnel puisque celui-ci est dû à des forces électriques, constituent une sonde locale particulièrement fine. Les degrés de liberté nucléaires sont en effet couplés aux degrés de liberté orientationnels par l'hamiltonien dipolaire intramoléculaire [RP53] :

$$(1) \qquad \mathcal{H}_{dip.intra.} = \frac{\hbar^2\gamma^2}{r^3}\left[\vec{I}_1\cdot\vec{I}_2 - 3(\vec{I}_1\cdot\hat{r})(\vec{I}_2\cdot\hat{r})\right]$$

où γ désigne le rapport gyromagnétique des noyaux, $\vec{r}$ le vecteur joignant les noyaux et $\vec{I}_1$ et $\vec{I}_2$ les spins des noyaux.

On peut réécrire ce couplage en fonction des opérateurs du spin total $\vec{I} = \vec{I}_1+\vec{I}_2$:

$$(2) \qquad \mathcal{H}_{dip.intra.} = -\frac{\hbar^2\gamma^2}{r^3}\sqrt{\frac{24\pi}{5}}\sum_m T^{\dagger}_m Y^{*}_{2m}(\hat{r})$$

où T_m désigne les opérateurs orthonormés de rang 2 bâtis à partir des opérateurs I_X, I_Y, I_Z (voir annexe) :

$$(3) \qquad T_0 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(3I_z^2 - 2\right)$$

$$T_{\pm1} = \mp\frac{1}{2}\left(I_\pm I_z + I_z I_\pm\right)$$

$$T_{\pm2} = \frac{1}{2}\left(I_\pm\right)^2$$

Avec une excellente approximation, J est un bon nombre quantique et on peut remplacer les harmoniques sphériques $Y_{2m}(\hat{r})$ par leurs opérateurs équivalents à l'intérieur de la multiplicité J = 1. (On ne s'intéresse qu'aux molécules ortho, les molécules para dont le spin nucléaire total, I vaut zéro ne participent pas à la RMN).

On aboutit ainsi à une forme particulièrement simple pour l'hamiltonien dipolaire intra-moléculaire :

$$(4) \qquad \boxed{\mathcal{H}_{dip.intra.} = D \sum_m T_m^+ \theta_m}$$

θ_m étant les composantes du tenseur irréductible de rang 2 $\bar{\bar{\theta}}$, bâti à partir de l'opérateur $\vec{J}$, et que nous avons déjà rencontré dans la partie C à propos de l'expression de l'interaction quadrupolaire. Ces composantes θ_m sont construites de la même façon que les T_m, I étant simplement remplacé par J (voir annexe).

L'échelle d'énergie D vaut , l'hamiltonien (4) étant exprimé en radian/s :

$$\frac{D}{2\pi} = 173.0 \quad kHz$$

(voir table C1).

Il faut remarquer que l'hamiltonien (4) possède la symétrie d'un couplage quadrupole nucléaire-quadrupole orientationnel. Tout se passe donc comme si le spin nucléaire total I = 1 de la molécule avait un moment quadrupolaire qui interagissait avec le moment quadrupolaire de la molécule. (Reif et Purcell [RP53] ont même pu trouver en champ nul l'équivalent d'une raie de résonance quadrupolaire pure).

Les expériences de RMN ont donc accès au tenseur quadrupolaire des états orientationnels des molécules et ceci de façon particulièrement fine : les écarts entre niveaux d'énergie du spin total I qui sont reliés à ce tenseur sont mesurés par un *champ magnétique* qui se couple au moment magnétique de ce spin et non directement par un gradient de champ électrique.

Dans un champ magnétique extérieur H_o, l'hamiltonien nucléaire d'une molécule prend la forme :

$$(5) \qquad \mathcal{H} = \omega_o I_z + D T_o \langle \theta_o \rangle_T$$

avec $\omega_o = \gamma H_o$, γ rapport gyromagnétique des noyaux valant 4.258 KHz/Gauss et pour H_2 et 0.6533 KHz/Gauss pour D_2.

Pour écrire cet hamiltonien nous avons supposé :

i) que $\omega_o \gg D$ (situation dite de "haut champ"). Dans ces conditions on ne retient de $\mathcal{H}_{\text{dip.intra}}$, qui n'est qu'une perturbation, que la partie séculaire, c'est-à-dire celle qui commute avec la partie Zeeman $\omega_o I_Z$

ii) que les fluctuations de l'opérateur θ_o autour de sa moyenne thermodynamique $\langle \theta_o \rangle_T$, sont très rapides devant D^{-1} (cette situation est classique en RMN et est appelée rétrécissement extrême par le mouvement, sa validité est discutée plus loin). Pour comprendre comment l'expression (5) va nous permettre, par spectroscopie des niveaux nucléaires, de connaitre la distribution des états orientationnels des molécules, supposons que celles-ci sont toutes dans l'état $|\hat{\zeta}\rangle$ qui est l'état $|m_J = 0\rangle$, l'axe de quantification étant dirigé le long de $\hat{\zeta}$ (cet état est l'équivalent quantique de l'état classique où la molécule est dirigé suivant l'axe $\hat{\zeta}$, voir figure D1).

Dans ces conditions :

$$\langle \theta_o \rangle_T = \langle \hat{\zeta} | \theta | \hat{\zeta} \rangle = -\frac{2}{\sqrt{6}} P_2(\cos\gamma) = -\frac{3\cos^2\gamma - 1}{\sqrt{6}}$$

en appelant γ l'angle $(\hat{Z},\hat{\zeta})$ et on aura 3 niveaux d'énergies (voir figure D2a). Ces 3 niveaux donneront lieu à 2 transitions c'est-à-dire un spectre RMN comportant un doublet dont la séparation est donnée par

$$(6) \qquad \Delta\omega = 2D \left(\frac{3\cos^2\gamma - 1}{2}\right)$$

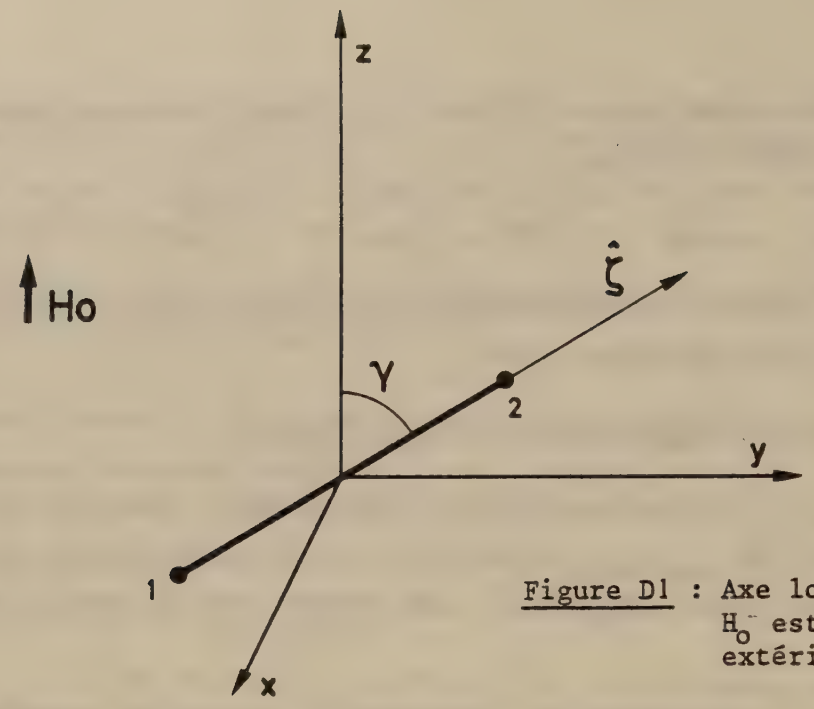
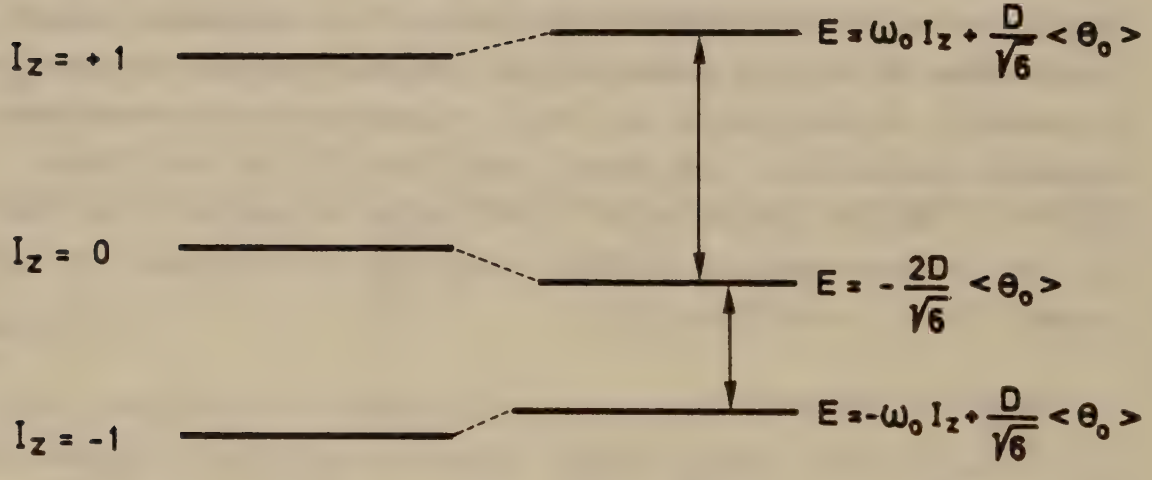
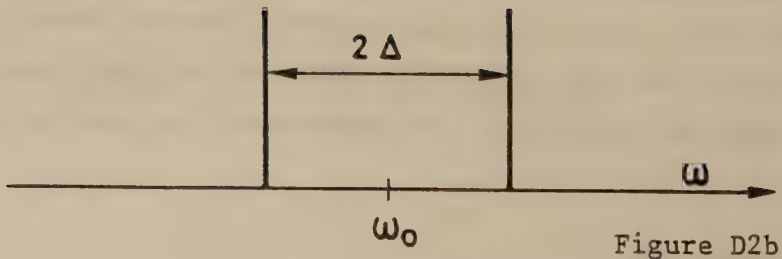


Figure D1 : Axe local de la molécule. H_o est le champ magnétique extérieur.



$$\mathcal{H} = \omega_0 I_z \qquad \mathcal{H} = \omega_0 I_z + D T_0 \theta_0$$

Figure D2a : Niveaux nucléaires en haut champ.



$$\Delta = D \frac{3\cos^2\gamma - 1}{2}$$

Figure D2b : Contribution d'une molécule dans un état $|\hat{\zeta}\rangle$ au spectre

Ainsi ce doublet donne directement l'angle que fait l'orientation (au sens quantique bien sûr) *des molécules avec le champ* $\vec{H}_o$. Cette situation est remarquable puiqu'il est ainsi théoriquement possible de connaître l'orientation microscopique des molécules au sein d'un monocristal en faisant tourner celui-ci par rapport au champ.

C'est par cette méthode que H. Meyer et son équipe [WCH82] ont pu récemment apporter une nouvelle preuve d'existence de la structure pa 3 dans un cristal d'hydrogène pour X = 0.65. Ils ont obtenu un spectre RMN dont la forme et la dépendance vis-à-vis de l'orientation du cristal par rapport au champ s'explique en supposant que les molécules sont préférentiellement alignées suivant les diagonales de la maille cubique des monocristaux fcc de leur échantillon.

Plus généralement, le spectre se compose de 2 demi-spectres provenant chacun de la fonction de distribution de $\langle\theta_o\rangle_T$ c'est-à-dire de la composante Q_o de la quadrupolarisation locale

$$\overline{\overline{Q}} = -\sqrt{\frac{3}{2}} \langle \theta \rangle_T$$

(voir annexe).

Le spectre RMN s'écrit donc dans le cas général :

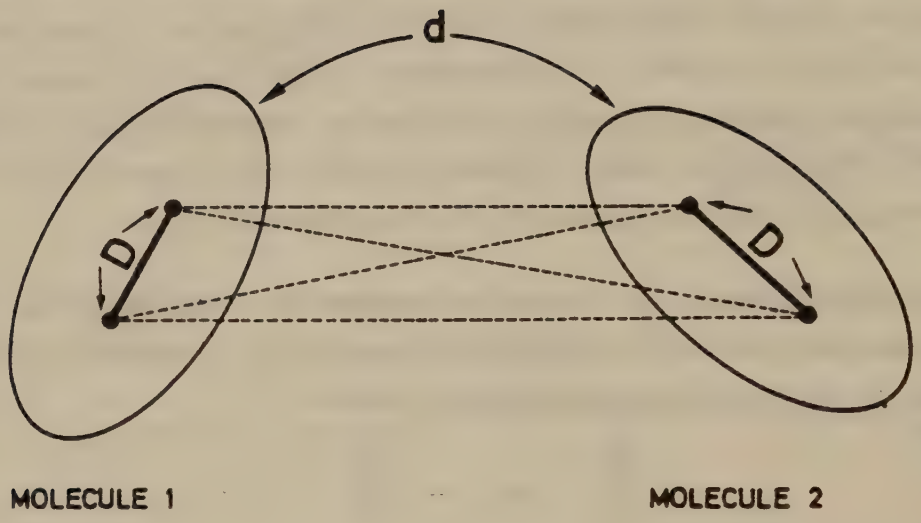
$$(7) \qquad S(\omega) = \sum_i \delta(\omega - DQ_{oi}) + \delta(\omega + DQ_{oi})$$

i désignant un site quelconque du cristal occupé par une molécule J = 1. Dans le cas d'une poudre, et en supposant que toutes les molécules sont dans un état du type $|\hat{\zeta}\rangle$, le spectre prend la forme de ce qui est appelé un "doublet de Pake" (voir figure 1 de l'article I). Ce spectre résulte de deux demi spectres inversés dont l'expression en fonction de la fréquence est donnée en annexe.

Remarques complémentaires concernant les spectres RMN

Jusqu'à présent nous n'avons considéré, pour expliquer le spectre, que l'hamiltonien Zeeman et l'hamiltonien dipolaire intra-moléculaire. Nous n'avons pas tenu compte de deux termes perturbateurs qui sont :

1°) l'hamiltonien dipolaire intermoléculaire (voir figure D3).



D = échelle d'énergie de l'hamiltonien dipolaire intramoléculaire.

d = échelle d'énergie de l'hamiltonien dipolaire intermoléculaire.

$D \sim 20d$ pour H_2

$D \sim 360d$ pour D_2

Figure D3 : Interaction dipolaire intermoléculaire et intramoléculaire.

2°) l'hamiltonien spin-orbite (couplage magnétique entre les noyaux et le dipole rotationnel). Ils s'écrivent :

$$(8) \qquad \mathcal{H}_{dip.inter.} = \sum_{<ij>} \frac{\hbar^2\gamma^2}{R_{ij}^3}\left[\vec{I}_i\cdot\vec{I}_j - 3(\vec{I}_i\cdot\hat{R}_{ij})(\vec{I}_j\cdot\hat{R}_{ij})\right]$$

i et j se rapportent aux noyaux de molécules différentes et R_{ij} est la distance intermoléculaire

$$(8') \qquad \mathcal{H}_{s.o.} = \sum_i c\,\vec{I}_i\cdot\vec{J}_i$$

$\frac{c}{2\pi}$ = 114 kHz (cf table C1a).

L'effet de l'hamiltonien intermoléculaire est d'élargir chacune des fonctions δ de la formule (7). L'élargissement est faible en comparaison de l'ordre de grandeur de l'hamiltonien dipolaire intra-moléculaire : quelques kHz dans l'hydrogène, quelques centaines de Hz dans le deutérium. La forme de la fonction d'élargissement est discutée dans l'article I. Quant à l'hamiltonien spin-orbite son influence est encore plus petite et ceci pour deux raisons :

- $<J>_T \approx 0$: en effet, les interactions magnétiques des molécules avec le champ sont extrêmement faibles. (de l'ordre de 1 mK pour $H_o \sim 2.5T$).

- Les temps caractéristiques des fonctions de corrélations $<J_m(t)J_n(0)>_T$ sont très petits devant D^{-1}. En effet, J ne commute pas avec l'hamiltonien quadrupolaire et est donc modulé avec les temps caractéristiques de cette interaction soient environ 10^{-12}s.
Reif et Purcell [RP53] avaient invoqué le "quenching" du moment orbital pour justifier l'abandon du terme spin-orbite. En fait cette hypothèse repose sur une quadrupolarisation totale des molécules (voir annexe). Dans les cas qui nous intéressent ici, la quadrupolarisation est loin d'être totale et comme le montre la figure H6 en annexe, la polarisation peut prendre alors des valeurs non négligeables.

Mentionnons pour terminer ces remarques un point de détail qui a son importance pour une analyse détaillée des résultats expérimentaux : les extrémités du spectre RMN correspondent aux molécules pour lesquelles l'orientation $\hat{\zeta}$ du tenseur de quadrupolarisation est alignée avec le

champ magnétique H_o. La distance en fréquence de ces extrémités au centre du spectre est donc directement reliée à la valeur maximale de la composante Q_o du tenseur de quadrupolarisation :

$$(9) \qquad \omega_{max} = \frac{5D}{2} \max_i \left\{ \left\langle \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\, Y_{20}(\hat{r}_i) \right\rangle \right\}$$

Si J était rigoureusement un bon nombre quantique et que, à T = 0, les molécules étaient totalement quadrupolarisées (pas de mouvement orientationnel de point zéro) on aurait :

$$(9') \qquad \omega_{max} = D$$

Ces hypothèses ne sont qu'approchées, même dans la phase ordonnée à longue distance pour laquelle les effets de point zéro sont les moins importants. Harris [H70a] a donné dans ce cas les corrections de la formule précédente :

$$(9'') \qquad \omega_{max} = D\xi \left(1 + aX - b\dot{X}^{-1} \right)$$

où a = 0.032 provient d'une légère hybridation de la fonction d'onde J = 1 par la fonction d'onde J = 3 tandis que ξ = 0.98 et b = 0.02 proviennent respectivement des mouvements de point zéro dus au couplage libron-phonon et à l'existence de librons de point zéro.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX : L'HYDROGENE

Les figures D4a et D4b donnent les dérivées de deux spectres d'absorption d'un échantillon dans le régime de concentration intermédiaire. En a) à haute température, le spectre est étroit et correspond au désordre orientationnel. En refroidissant l'échantillon le spectre s'élargit : un ordre orientationnel apparaît (figure D4b). La forme du spectre n'évolue plus ensuite et la figure D5 montre le résultat de l'intégration de deux spectres dérivés correspondant à deux échantillons distincts. La forme de ces spectres est qualitativement différente de celle des spectres obtenus dans la phase d'ordre à longue portée (figure D6). Ainsi en laissant vieillir un échantillon d'hydrogène normal de concentration initiale 0.75 on passera de la forme de la figure D6 à la forme en cloche de la figure D5. En réchauffant l'échantillon jusqu'à atteindre la phase liquide et en le refroidissant à nouveau on obtient à basse température

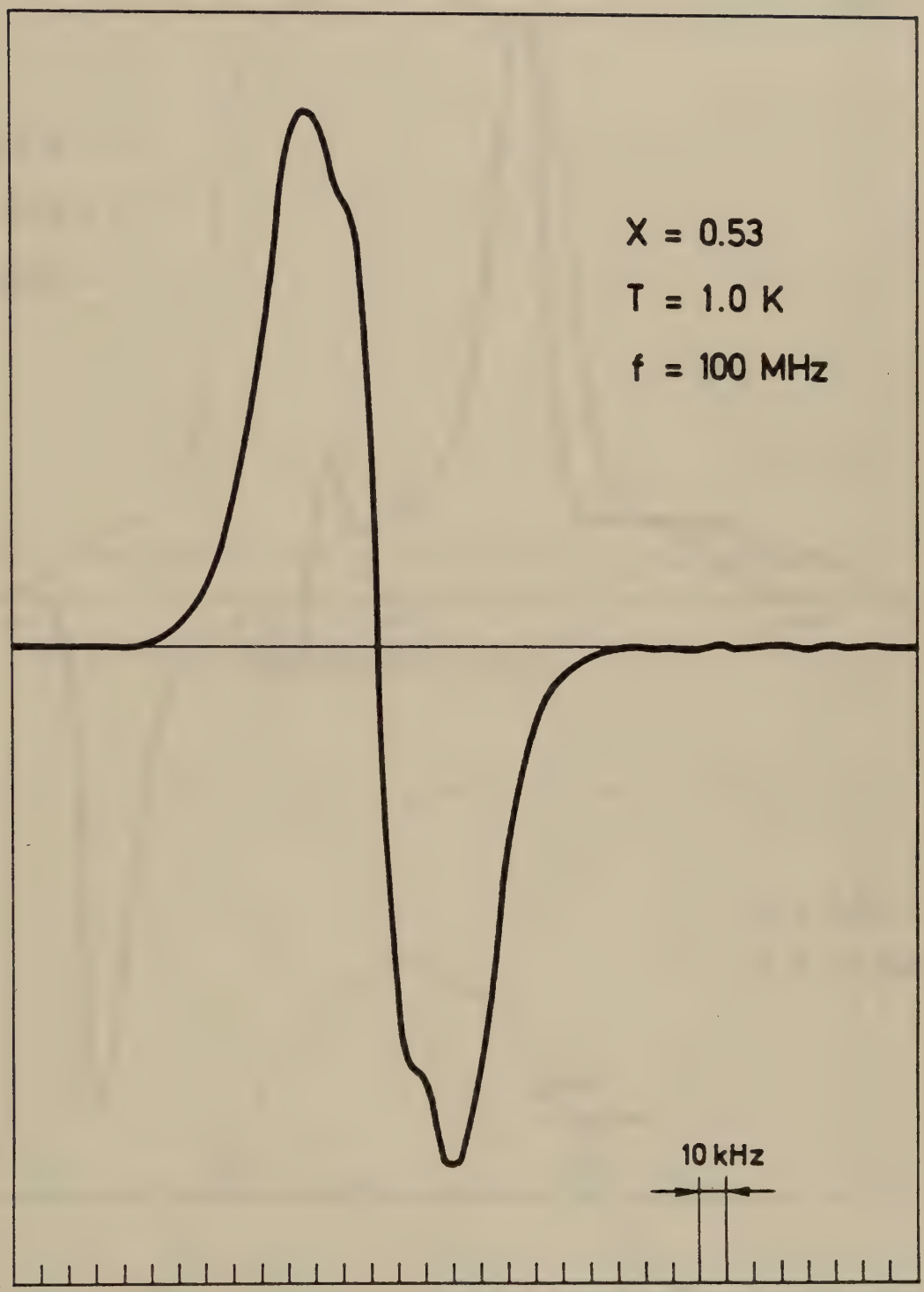


Figure D4a : Dérivée de spectre d'absorption RMN dans le régime de concentration intermédiaire (haute température).

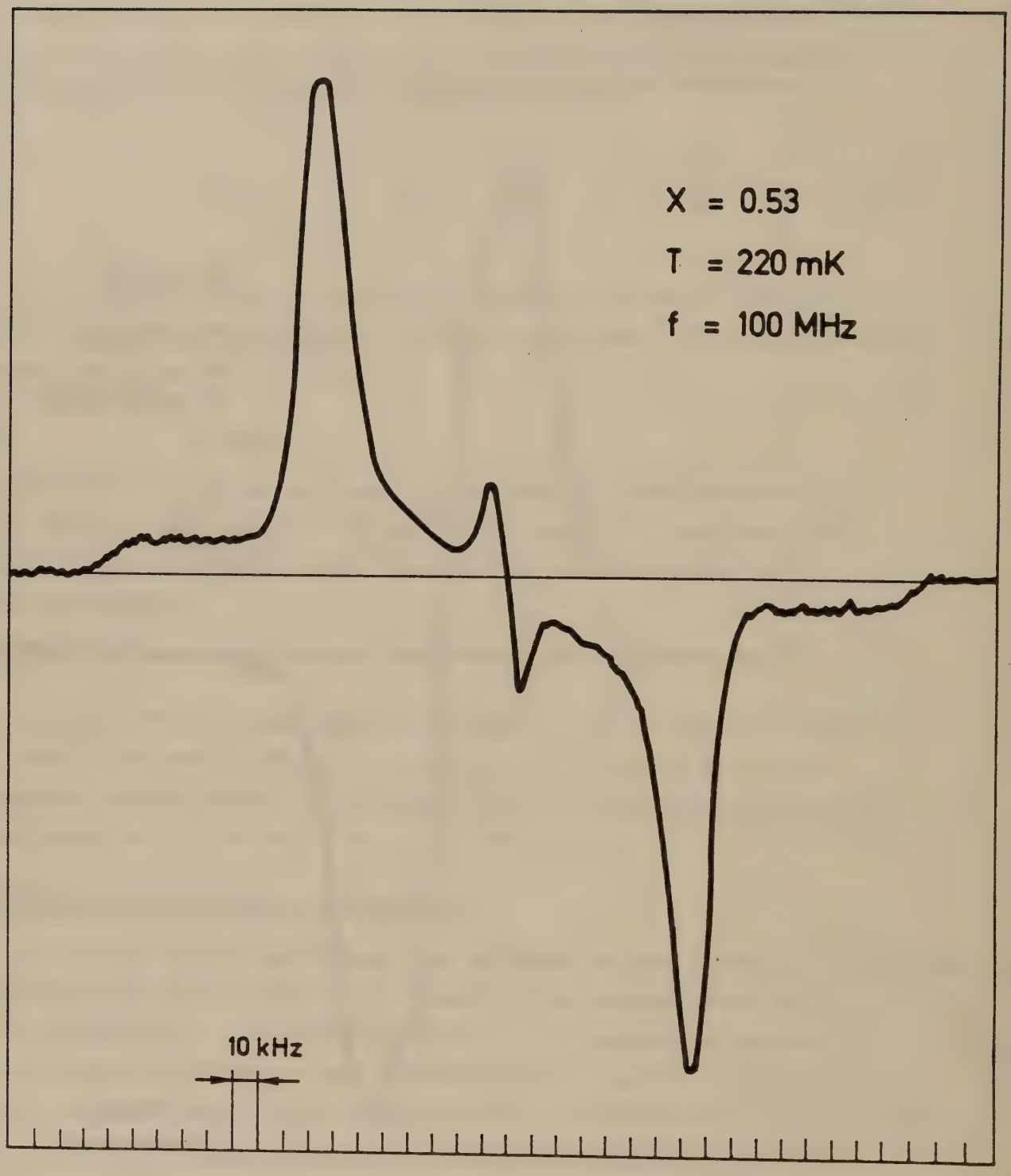
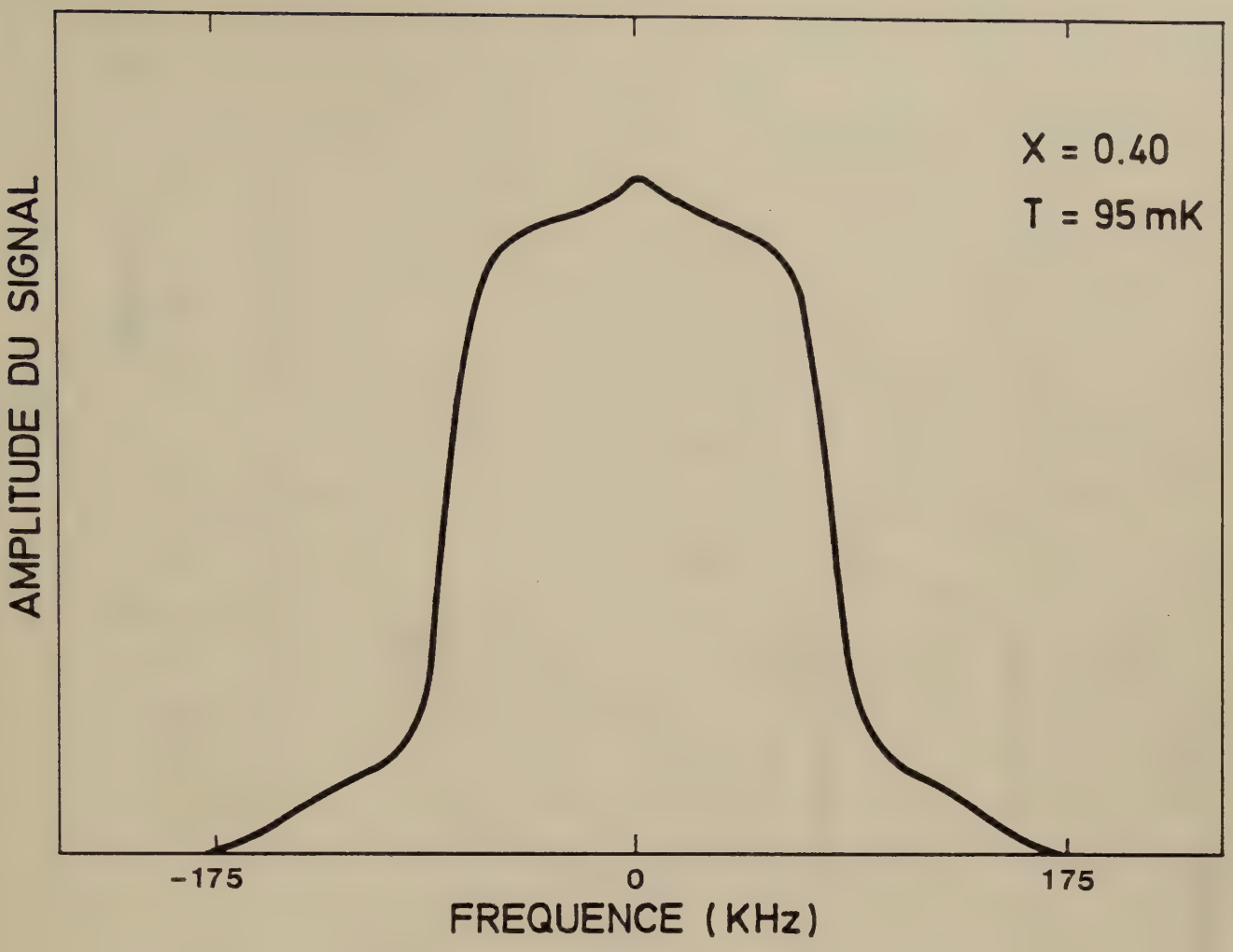


Figure D4b : Dérivée du spectre d'absorption RMN dans le régime de concentration intermédiaire (basse température).



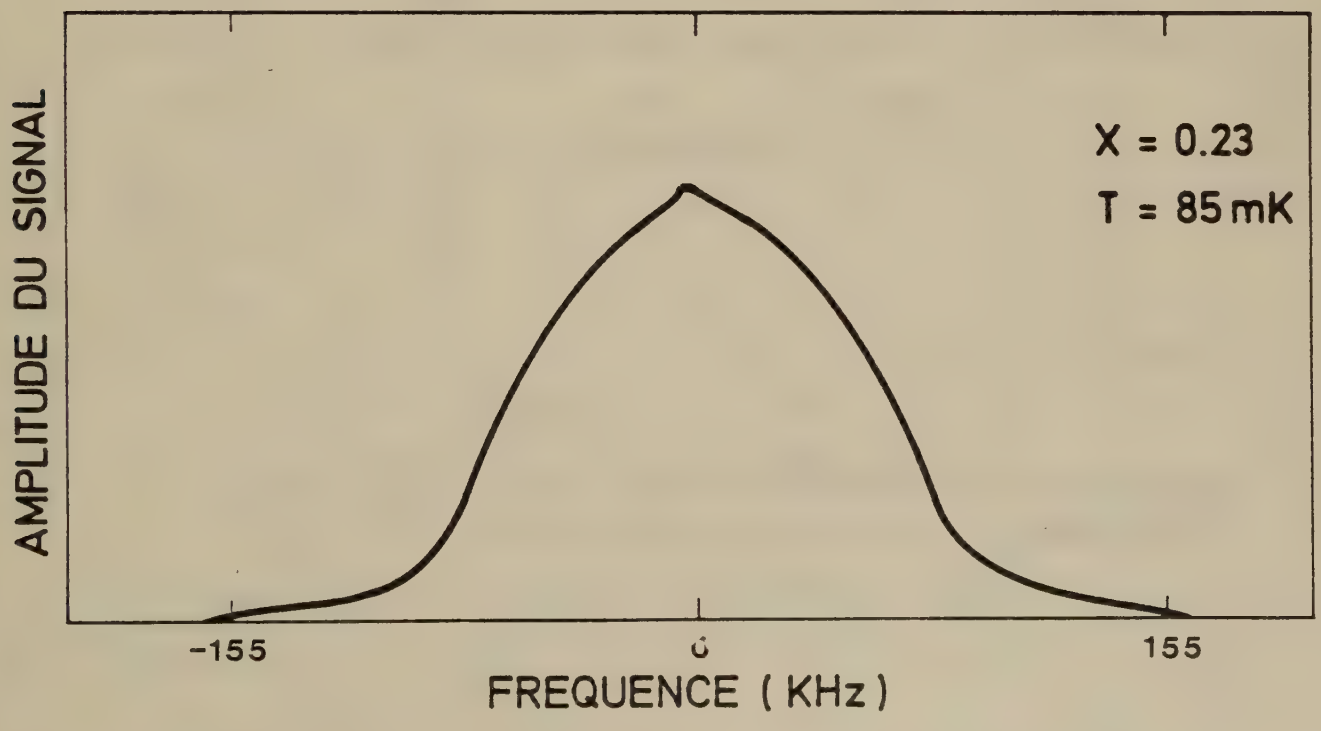


Figure D5 : Spectres d'absorption dans le régime de concentration intermédiaire résultant de l'intégration de spectres dérivés obtenu au lock-in.

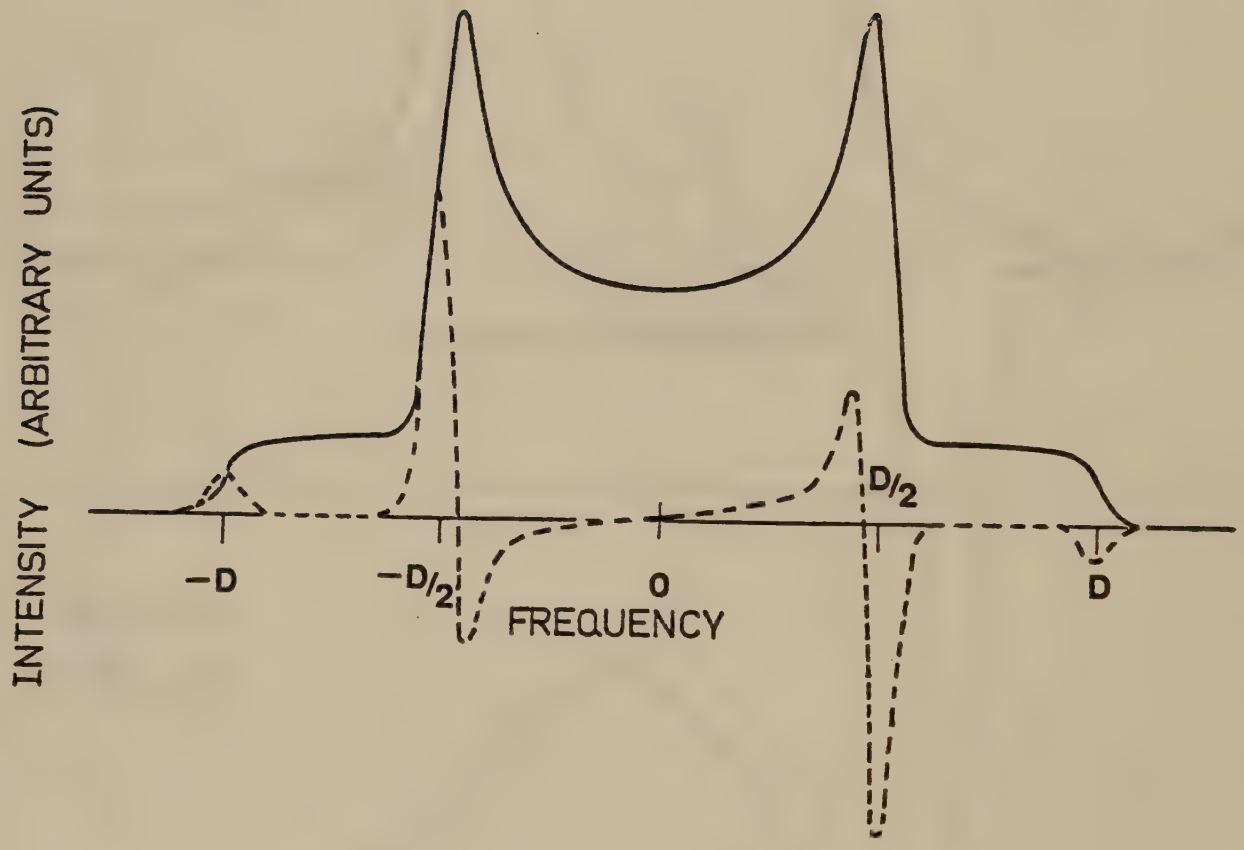
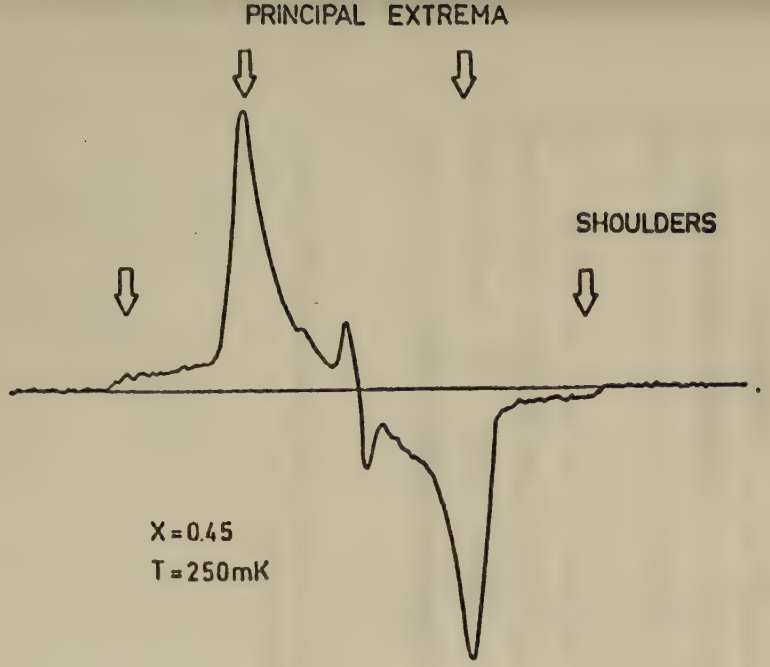
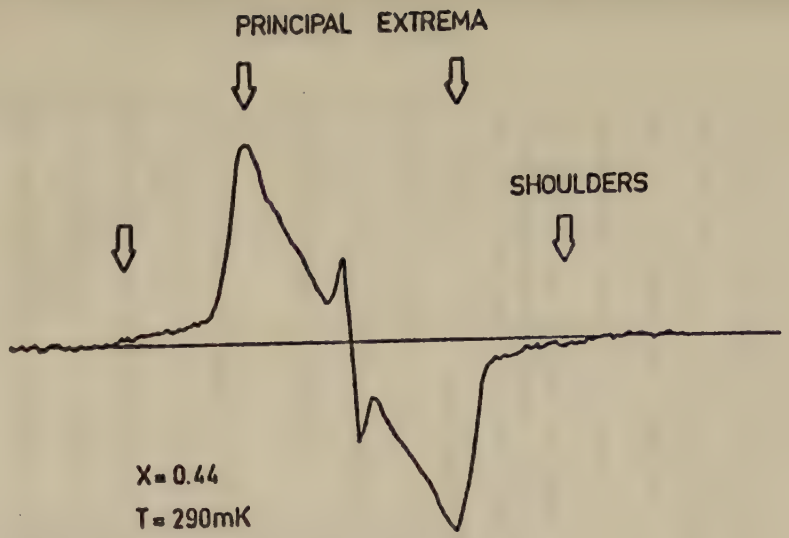
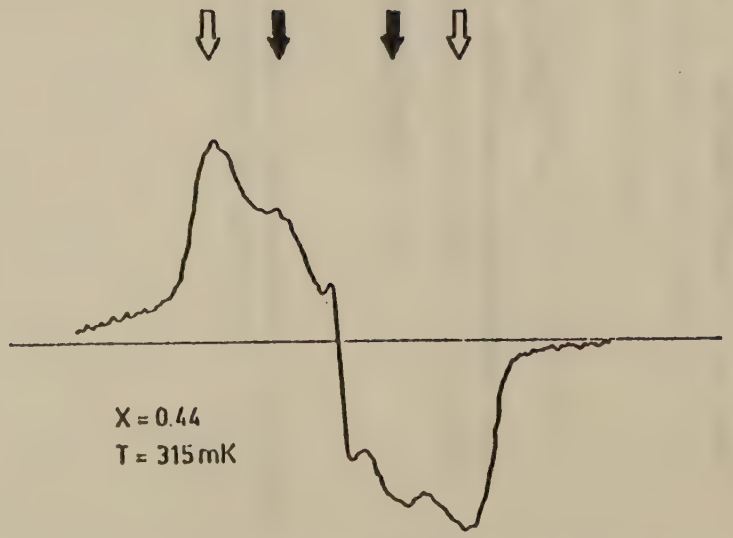


Figure D6 : Spectre d'absorption obtenu dans le régime d'ordre à longue distance. En tireté, dérivée du spectre.







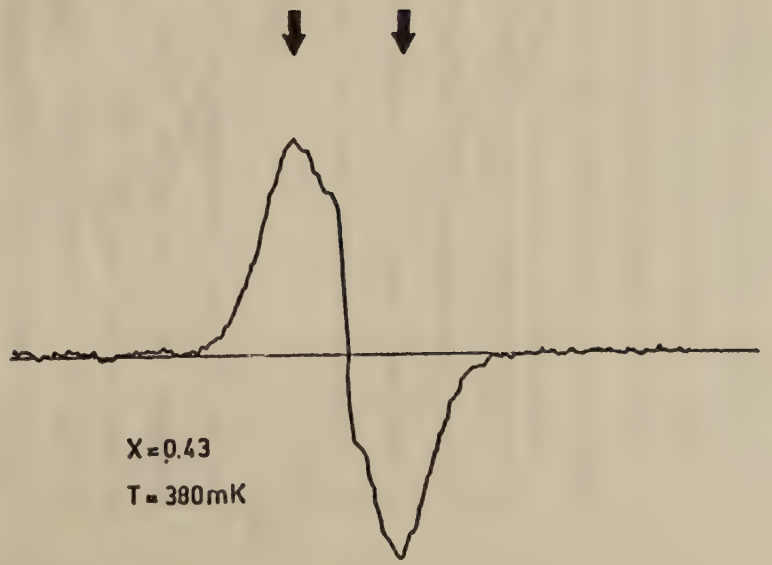


Figure D7 : Evolution des dérivées des spectres avec la température.

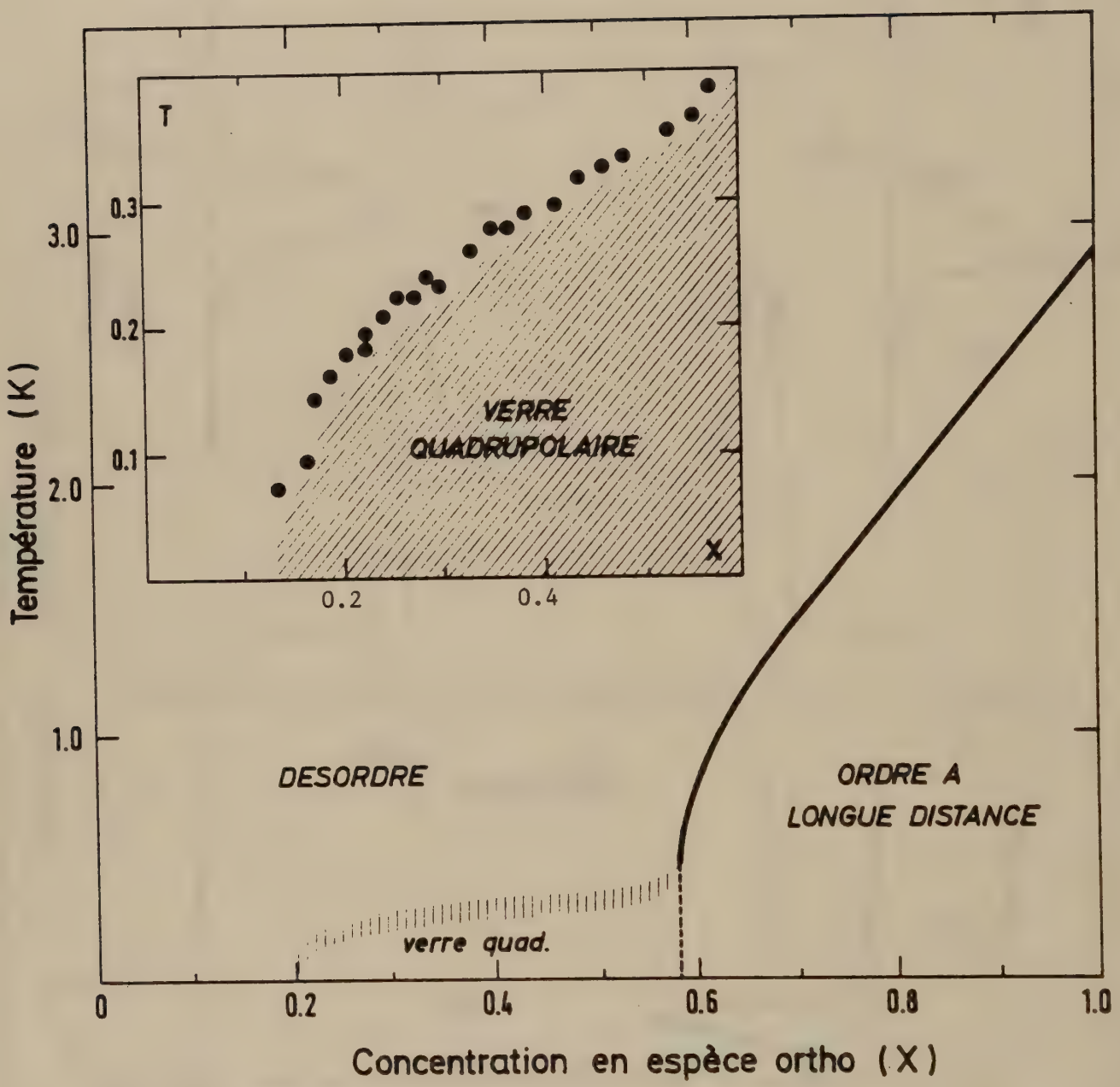


Figure D8 : Températures caractéristiques d'évolution des spectres RMN dans le régime de concentration intermédiaire.

la même forme de raie, ce qui prouve qu'une distribution non uniforme des molécules ortho n'est pas à l'origine de la forme du spectre. Une série de spectres dérivés obtenus au cours d'un réchauffement est représentée sur la figure D7. Sur un intervalle de température assez étroit (~ 10 mK) la forme du spectre change rapidement ainsi que l'indiquent les flèches noires montrant l'apparition d'une nouvelle bosse dans le spectre. Les températures où se produisent de tels changements sont portées en fonction de la concentration en espèce J = 1 dans l'encadré de la figure D8. Ces températures délimitent une nouvelle région dans le diagramme de phase.

Il est néanmoins difficile d'attribuer ce changement dans la forme du spectre à une véritable transition de phase : en effet, il ne correspondqu'à une modification minime de la distribution de quadrupolarisation, ainsi que nous le verrons plus loin. (Dans sa partie centrale, le spectre est extrêmement sensible aux détails de cette distribution, voir article I). D'autre part cette modification qualitative de la forme du spectre n'est pas observée dans les expériences où l'hydrogène n'est pas condensé dans une pelote de fils de cuivre très minces (ϕ 10μ) comme dans notre cellule (voir techniques expérimentales) [WSM80]. Il se pourrait que ces fils de cuivre, qui sont destinés à éliminer les gradients thermiques provoqués par le dégagement de chaleur de l'échantillon, soient déterminants pour l'observation d'un phénomène brutal en température. Quoi qu'il en soit, la forme particulière du spectre à basse température dans le régime de concentration intermédiaire se retrouve dans toutes les expériences de mesure de formes de raie RMN [WCH82][CBP81].

Notons que la petite pointe au centre du spectre, dont l'interprétation sera donnée par la suite, possède une asymétrie assez marquée (voir figure D5). Cette asymétrie, qui se retrouve dans tous les spectres mesurés par les différents groupes reste encore inexpliquée.

A R T I C L E I

ON THE DISTRIBUTION OF LOCAL QUADRUPOLARISATIONS IN THE ORIENTATIONAL GLASS H_2

by

D. ESTEVE, M. DEVORET and N.S. SULLIVAN

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique
CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
France

ABSTRACT

We present a detailed study of the NMR spectra of solid H_2 in the intermediate ortho-concentration regime ($0.20 \leqslant X \leqslant 0.55$). This system displays a glassy orientational behaviour resulting from quadrupolar interactions and site disorder. We obtain the distribution function for the local quadrupolarisations which describe to what extent the molecular orientations are frozen. We observe broad distributions that evolve only smoothly with temperature. This behaviour suggests a continuous growth of quadrupolarisations on cooling without any abrupt transition.

to appear in J. Phys. C15

DPh-G/PSRM/81-1943

1. INTRODUCTION

The simplest molecular solid H_2 constitutes, as far as orientational properties are concerned (Silvera 1980), a system which incorporates both frustration and disorder. Let us recall that in solid H_2 the two molecular species - ortho molecules (J=1, concentration X) and para molecules (J=0) - are randomly distributed on the sites of a lattice. The ortho molecules interact via short range orientationally dependent interactions - essentially quadrupolar - whereas the para molecules play simply the role of an inactive diluent . The system is frustrated in the sense that all the pairs of quadrupoles cannot reach their minimum energy state (obtained for an isolated pair) in any many body ground state. One expects from the combined presence of frustration and disorder that this system will display a glassy behaviour, i.e. frozen in molecular orientations without any long range order. Indeed, a consensus has been reached among experimentalists that solid H_2 (and D_2) presents this kind of ordering at low temperatures and intermediate concentrations ($0.20 \leqslant X \leqslant 0.55$) (Sullivan et al. 1978, Washburn et al. 1980, Cochran et al. 1980, Candela et al. 1981, Haase et al. 1981).

However, a detailed description of the manner by which the glassy ordering is established in this system has been lacking. Whereas previous studies had based th discussion of the existence of a possible transition to a glassy phase on the analysis of a *few* features of the N.M.R. line shapes, we present here an interpretation supported by the maximum amount of information that can be extracted from the N.M.R. spectra : the *distribution* of local quadrupolarisations. The quadrupolarisation is the parameter which describes to what extent the orientation of a molecule is localized. It is the analog for rod like molecules of the polarisation for spins. The key result of this detailed analysis of previous experimental work (Sullivan et al. 1978) is the temperature dependence of the quadrupolarisation distribution.†

---

†As this work was being completed we learned from Professor Horst Meyer that his group at Duke University has carried out the same type of analyses of the C.W. spectra and has obtained similar results for the quadrupolarisation distribution. (Washburn et al. 1982)

2. THE N.M.R. SPECTRUM AND THE QUADRUPOLARISATION DISTRIBUTION

The full density matrix which describes the orientational state of the system is :

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\mathrm{tr}\, e^{-\beta H}} \qquad (1)$$

with the following quadrupolar Hamiltonian :

$$H = \sum_{\substack{<ij> \\ mm'}} \Gamma_{ij}^{mm'}\, \Theta_{im}\, \Theta_{jm'} \qquad (2)$$

The Θ_m are the normalised irreducible tensorial operators of rank 2 in the manifold J=1 (see table 1) ; the indices i and j label the ortho molecules. The operators Θ_m play for quantum rotators (here the ortho molecules J=1) the role of the operators S_m for spins. In contrast with the Heisenberg Hamiltonian $H = \sum_{(i,j)} J_{ij} S_{im} S_{jm}^{+}$, the quadrupolar Hamiltonian incorporates the anisotropic matrix $\Gamma_{ij}^{mm'}$:

$$\Gamma_{ij}^{mm'} = \left(\frac{4\pi}{9}\ .70\right)^{1/2} \Gamma_{ij}\, C_{mm'}^{224}\, Y_{m+m'}^{4*}\,(\Omega_{ij}) \qquad (3)$$

with : $\Gamma_{ij} = \dfrac{6e^2Q^2}{25R^5} \simeq 0.8\,\mathrm{K}$ for i and j nearest neighbours ; $Y_m^{\ell}(\Omega)$ is a spherical harmonic ; $C_{m_1 M_2}^{\ell_1 \ell_2 \ell_3}$ a Clebsch-Gordan coefficient ;
Q is the quadrupole moment of the H_2 molecule ; R is the intermolecular distance and : $\Omega_{ij} = (\hat{R_{ij}}, \hat{Z})$.
The Z axis belongs to the laboratory frame which is used to define the Θ_m.

Each ortho molecule i carries a total nuclear spin I=1 whose energy levels are given by the intramolecular dipolar Hamiltonian :

$$\hbar^{-1} H_D = D \sum_m \Theta_{im}\, T_{im}^{+} \qquad \frac{D}{2\pi} = 174\ \mathrm{KHz} \qquad (4)$$

where the T_m are the irreducible tensors of rank 2 for the nuclear spin I=1 of an ortho molecule.

In order to interpret the N.M.R. line shapes, we introduce the following hypotheses :

1) the fluctuations of the molecular orientations are very fast compared

to the relevant frequency for N.M.R. line shapes measurements, i.e. the intramolecular dipolar frequency D. In this case, N.M.R. line shapes depend only on single particle thermodynamic averages, and therefore can be used only to determine the local reduced density matrices σ_i. These matrices have the following form for J=1 molecules :

$$\sigma_i = \frac{1}{3}\mathbf{1} + \sum_{m=-1}^{1} \langle J_{im}^{+} \rangle J_{im} + \sum_{m=-2}^{2} \langle \Theta_{im}^{+} \rangle \Theta_{im} \qquad (5)$$

where the brackets denote the thermodynamic average :

$$\langle A_i \rangle = \mathrm{tr}(\rho A_i) \qquad (6)$$

This hypothesis is supported by the results of various N.M.R. spin echoes experiments (Esteve and Sullivan 1982, Yu et al. 1982) which clearly show that one never observes an intermediate motional narrowing regime in samples of intermediate ortho concentration.

2) The average orbital moments $\langle J_{im} \rangle$ are all zero. This hypothesis of quenching of the orbital moment has always been assumed in previous analyses of solid H_2 N.M.R. spectra (Reif and Purcell 1953). In fact, it can be derived from the invariance of the quadrupolar Hamiltonian under any site parity transformation.

3) In the local frame $(\hat{\xi},\hat{\eta},\hat{\zeta})_i$ of each molecule i such that the matrix representating σ_i is diagonal (such a frame always exists when hypothesis 2 is valid), the only non zero quadrupolar moment is :

$$\langle \vartheta_{io} \rangle = \left\langle \frac{3J_{i\zeta_i}^2 - 2}{\sqrt{6}} \right\rangle \qquad (7)$$

This is equivalent to assuming an axial symmetry around ζ_i for the quadrupolar component of σ_i. This is a simplifying hypothesis which does not crucially affect the results and which will be discussed later.

Under the assumptions (1) and (2), the two Zeeman transitions of an ortho molecule i are slightly shifted from the Larmor frequency by the amounts :

$$\omega_i = -\frac{D\sqrt{6}}{2}\langle \Theta_{io} \rangle \qquad \omega_i' = +\frac{D\sqrt{6}}{2}\langle \Theta_{io} \rangle \qquad (8)$$

These formula arise from the secular part (that is the m=0 component when H_o is applied along the $\hat{Z}$ axis) of the intramolecular dipolar Hamiltonian (4).

Taking into account hypothesis (3), one obtains by using the transformation properties of irreducible tensors of rank 2 under rotations :

$$\omega_i = - \frac{D\sqrt{6}}{2} \left(\frac{3\cos^2\alpha_i - 1}{2} \right) \langle \sigma_{io} \rangle \qquad (9)$$

where α_i is the angle between $\hat{\zeta}_i$ and $\hat{Z}$. Introducing the local quadrupolarisations x_i :

$$x_i = - \frac{\sqrt{6}}{2} \langle \sigma_{i_o} \rangle = \left\langle \frac{2 - 3J_{i\zeta_i}^2}{2} \right\rangle \qquad (10)$$

one obtains :

$$\omega_i = D\, x_i \left(\frac{3\cos^2\alpha_i - 1}{2} \right) \qquad (11)$$

For a powdered sample, the distribution function $P(x)$ of x_i is uncorrelated with the distribution of the α_i, and one can write the N.M.R. spectrum $S(\omega)$ as :

$$S(\omega) = \left\{ \int_{-\frac{1}{2}}^{1} dx\, P(x)\, \Pi(x,\omega) \right\} * g(\omega) \qquad (12)$$

where $\Pi(x,\omega)$ denotes the well-known Pake doublet of frequency span $2D|x|$ (see figure 1) and $g(\omega)$ an appropriate convolution function which takes into account the intermolecular dipolar broadening :

$$\Pi(x,\omega) = [\Delta(Dx,\omega) + \Delta(-Dx,\omega)] \qquad (13)$$

$$\Delta(y,\omega) = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{2\omega y + y^2}} \quad \text{when } (\omega - y)(\omega + \tfrac{y}{2}) < 0$$

$$= 0 \text{ otherwise}$$

The function $g(\omega)$ is given by the Fourier transform of the observed spin echo damping factor (Esteve and Sullivan, 1981). For the sake of simplicity, we have approximated this Fourier transform by the product of a Lorentzian by a Gaussian of appropriate widths :

$$g(\omega) \propto \frac{\exp\left(-\frac{\omega^2}{3.1\Delta^2} \right)}{1 + \left(\frac{\omega}{\Delta} \right)^2} \qquad \text{with } \frac{\Delta}{2\pi} = 7.2\sqrt{X} \text{ kHz} \quad . \qquad (14)$$

3. EXTRACTION OF THE QUADRUPOLARISATION DISTRIBUTION FROM N.M.R. SPECTRA

An ideal analysis of the spectra would be to compute $P(x)$ once $S(\omega)$ is given by an "inversion" of formula (12).

A first limitation arises from the invariance of $\Pi(x,\omega)$ under the transformation $x \to -x$. This invariance implies that $S(\omega)$ can be rewritten as:

$$S(\omega) = \left\{ \int_0^1 dx \, [P(x) + P(-x)] \, \Pi(x,\omega) \right\} * g(\omega)$$

$$= \left\{ \int_0^1 dx \, P(x) \, \Pi(x,\omega) \right\} * g(\omega) \qquad (15)$$

where $P(x)$ is simply the distribution function for $|x|$. It is only this distribution function that can be unambiguously extracted from the spectra. It is clear that if (15) has a solution $P(x)$, it is unique and positive if the above hypotheses leading to (12) are true.

To our knowledge, no stable inversion procedure exists for this problem. We have thus been led to synthethize spectra with trial functions $P(x)$ until a "reasonable" fit with the experimental data (line shape derivatives) was achieved. More precisely, we used a desk-top HP 9825 computer to perform the following operations :

a) once given an analytical trial function for $P(x)$, 50 equidistant samples were generated and used to define a piecewise constant function on the interval $[0,1]$.

b) This function was then used as input to an analytical calculation of an intermediate spectrum which was thereafter convoluted numerically for 200 points.

c) The finite difference derivative of the spectrum was computed. Hence, a direct comparison with raw experimental data could be performed.

$P(x)$ was chosen among simple analytical expressions for a first gross fit. This fit was then refined by taking for $P(x)$ a cubic spline function interpolating nine ajustable points. It was found that $S(\omega)$ is very sensitive with respect to the detailed shape of $P(x)$; we have thus a reasonable confidence on the determination of $P(x)$ at least as far as its overall shape is concerned. One can get an idea of the precision that has been achieved from figure 2.

4. RESULTS AND DISCUSSION

a) Two series of N.M.R. spectra were analysed : one corresponding to an ortho concentration $X = 0.53$, the other corresponding to $X = 0.37$.

The best fits for both samples are shown in figure 3a and 3b. The quadrupolarisation distribution P(x) for the corresponding samples at various temperatures are given in figures 4a and 4b. At temperatures higher than those mentioned in these figures, P(x) changes in a trivial way by just contracting along the x direction. At lower temperatures P(x) evolves only very slowly from the P(x) corresponding to the lowest temperature of the series of spectra which are shown in figures 3a and 3b.

The results suggest the following comments :

i) P(x) is a broad, apparently featureless distribution as already reported by Sullivan et al (1978). However, their proposed rectangular shape was not correct since their "calculated" line shape would actually require a triangular form $P(x)=2x$ for $0 < x < 1$. P(x) is zero for $x = 0$ since a finite value would result in a substantial sharp central line in the spectrum. The smoothness of P(x) at $x = \frac{1}{2}$ implies that if P(x) is non-zero for $x < 0$, it vanishes at $x = -\frac{1}{2}$ with a zero derivative which is possible. Thus negative quadrupolarisations may occur and moreover cannot be excluded on physical grounds.

ii) P(x) evolves only smoothly when the temperature is lowered. At intermediate temperatures the shape of P(x) changes such that its maximum shifts towards larger values of x, as shown in fig.3. This evolution slows down progressively over a narrow temperature interval without any discernible discontinuity.

The as yet unexplained discrepancies between the spectra taken in different laboratories appear to be much less severe when one takes into account the extreme sensitivity of $S(\omega)$ on P(x). The meaningful physical quantity is P(x) rather than $S(\omega)$ and the overall features of experimental results do agree qualitatively when analysed in terms of the distribution P(x). The differences which remain are of the order of what is shown in fig.2b) and in all cases greater than that which arises from the uncertainty of the fit even in the case of poorest precision (e.g.fig.3,1).

Of course, small details in P(x) could in principle have some important physical meaning, but if one believes that the origin of P(x) lies in the distribution of geometrical configurations of para molecules (J=0) among ortho molecules (J=1), then these details can well be attributed to varying experimental procedures such as sample preparation and rate of cooling (Washburn et al.1982).Furthermore, the peculiar properties of the transformation $P(x) \rightarrow S(\omega)$ prevents the detection of an eventual transition directly from some particular features of the spectra. For example the sudden apparition of the double bump structure (see fig. 3b) is simply caused by the flattening of P(x) near its maximum.

Although the requirement of axial quadrupolarisations (hypothesis 3) has no reason to be completely satisfied, we believe that the overall shape and temperature evolution of the quadrupolarisation distribution would not be very much affected by a departure from axial symmetry of the local quadrupolarisations. Let us note that the broad width of P(x) is not a characteristic feature of the glass regime as C.W. spectra for high concentrations already present departures from pure Pake doublets. It had already been suggested (Hardy and Berlinsky 1973) that a distribution of "Pake splittings" (referred to here as local quadrupolarisations) must be used in the interpretation of line shapes. We have indeed carried out detailed analysis of lineshapes in the so-called long range ordered phase and have found distributions which, although not as broad as in the glass regime, clearly indicate that an interpretation in terms of a single order parameter (that would be extracted from some particular features of the spectra) is very crude and gives a misleading picture of the orientational transition.

b) We now discuss the implications of the temperature dependence of P(x) on the nature of the orientational ordering.

In order to evaluate the degree of smoothness of the evolution of P(x) in a quantitative fashion, we have compared its temperature dependence with what would be obtained for independent molecules sitting in a distribution of axially symmetric random quadrupolar fields (RQF). In this model, the quadrupolarisation for an ortho molecule i is given by :

$$x_i = \frac{-e^{-\beta \frac{q_i}{2}} + e^{+\beta q_i}}{2e^{-\beta \frac{q_i}{2}} + e^{\beta q_i}}$$

in which q_i is the amplitude of the random quadrupolar field acting on molecule i and β the inverse temperature. The virtue of this simple model is that the knowledge of P(x) at one temperature is sufficient to reconstruct its entire temperature dependence. We have thus taken P(x) at one intermediate temperature (T = 320 mK for X = 0.53) as the ajustable parameter for the comparison between experiment and the predictions of this model. The family of curves $P^{RQF}(x,T)$ for different temperatures are shown in figure 5 together with the curves deduced from line shapes measurements. Both families of curves have similar evolutions in the temperature range T : 500 mK → 200 mK. This shows that in this range the freezing of molecular orientations is not more rapid than it is for a single particle model.

At lower temperatures (T < 200mK), the RQF model fails to explain the absence of any further evolution in P(x). On the contrary, it predicts that P(x) should become more and more strongly peaked at x = 1 as one approaches T=0. The existence of the low temperature regime where P(x) is almost temperature independent cannot be explained without assuming important quantum mechanical correlations between molecules. However, the cross-over to this regime is insufficient to indicate the extent of the cooperativity of the freezingprocess. The RQF model can be refined to take into account quantum mechanical correlations, at the expense however of increased complexity. The refinement consists of considering instead of an isolated molecule a pair of molecules in a random field for which the quadrupolarisations can be calculated exactly. Another approach to a universal mapping for P(x) has been developed by Candela et al.(1981).

In summary, the orientations of ortho molecules at intermediate concentrations become progressively more and more localized as the temperature decreases until a quantum regime, in which no further localization occurs, is reached. This behaviour is very different from the sudden and almost complete localization of orientations which is observed in pure ortho hydrogen at the orientational transition.

c) The absence of any singularity in the temperature dependence of P(x) may be linked to the existence of non-zero values of local quadrupolarisations at *all* temperatures in the hydrogen mixtures : the local quadrupolarisations cannot be taken here as the order parameters of a hypothetical glassy transition.

In order to clarify this point, let us compare the system of dilute quantum quadrupoles with the dilute ferro-antiferromagnets which can also form magnetic glasses at low T ($Eu_xSr_{1-x}S$ is the canonical example). In the latter systems, the symmetry operation $\vec{S}_i \rightarrow -\vec{S}_i$ leaves the Hamiltonian in zero field invariant and therefore ensures that $\langle \vec{S}_i \rangle = 0$ at sufficiently high temperatures. Such a symmetry operation does not exist in a system of quadrupoles and one expects non vanishing quadrupolarisations at all temperatures except in the special case of a pure system with cubic symmetry. This case is realised in pure fcc ortho hydrogen. In pure hcp ortho hydrogen, local quadrupolarisations almost cancel to zero but are not expected to vanish completely on purely symmetry grounds.

In solid hydrogen, as soon as ortho molecules convert into para ones, the crystal symmetry becomes imperfect and the above cancellation no longer occurs. The neighbouring molecules develop therefore some quadrupolarisation, even at high temperatures (Harris 1970). A high temperature expansion up to second order gives $\frac{25}{18}\beta^2\Gamma^2$ for the local quadrupolarisations x_i around a para molecule. This quadrupolarisation results from the combined effects on the

anisotropy of the interaction and pair correlations between ortho molecules around a para molecule which is just a hole as far as orientational degrees of freedom are concerned. This effect somehow justifies the introduction of the R.Q.F. model which can reproduce it phenomenologically.

At low enough ortho hydrogen concentrations, the quadrupolarisations due to the asymmetric environment of each molecule could be large enough to guide the system towards a well defined ground state and wash out any transition. The system would be somewhat similar to an antiferromagnet in an external field which would induce a magnetisation above the critical value for and which the system ceases to show any transition. The main difference here is that local quadrupolarisations are not induced by an external field but by the modification of the local symmetry at each site.

d) Nevertheless, our results for the quadrupolarisation distribution do not exclude the possibility of a dynamical transition in the system. Recent measurements of the nuclear relaxation time T_1 (Sullivan et Esteve 1981) have shown an important slowing down of the orientation fluctuations as the system approaches the regime for which P(x) is almost T independent. The large temperature dependence of T_1 strongly suggests a collective phenomenon in the slowing down of the orientational fluctuations. However, other experiments performed at Duke (Washburn et al 1981) seem to be more compatible with a continuous freezing without any collective effect. Further experiments are now in progress to explore the spectrum of the orientational fluctuations in more detail.

CONCLUSION

N.M.R. spectra of ortho-para mixtures below the critical concentration for long range order have been quantitatively accounted for by a wide distribution of local quadrupolarisations. This distribution evolves with temperature in essentially the same manner for all samples studied.
i) On cooling from high temperatures the initially narrow distribution broadens progressively while its overall weight is pulled towards higher quadrupolarizations. ii) This evolution slows down over a narrow temperature interval until a low temperature regime is reached for which the distribution remains almost completely temperature independent.

The picture that emerges from this temperature dependence is that of a continuous growth on each site of the local quadrupolarisation as T decreases until a limit, imposed by many particle quantum correlations, is reached. No

indication of a sharp transition can be detected in the temperature dependence of the quadrupolarisation distribution.

ACKNOWLEDGMENTS

It is a pleasure to thank Professor Horst Meyer for the communication of his results prior to publication and numerous discussions during his visit to our laboratory. This work has also benefited from the continuous interest of M. Goldman and S. Leibler.

REFERENCES

Candela D., Buchman S., Vetterling W.T. and Pound R.V. (1981), Proceedings of the 16th conference on Low Temperature Physics, Physica B+C 107, 187.

Cochran W.T., Gaines J.R., Mc Call R.P., Sokol P.E. and Patton B.R. (1980) Phys.Rev.Lett. 45, 1576.

Estève D. and Sullivan N.S., (1982), to be published in J.Phys. C.

Haase D.G. and Saleh A.M. (1981), Proceedings of the 16th conference on Low Temperature Physics, Physica B+C, 107, 191.

Hardy W.N. and Berlinsky J.A. (1973) Phys.Rev. 8, 4996.

Harris A.B. (1970) Phys.Rev. B2, 3495.

Reif F. and Purcell E.M. (1953) Phys.Rev. 91, 631.

Silvera I.F. (1980) Rev.Mod.Phys. 52, 393.

Sullivan N.S., Devoret M., Cowan B.P. and Urbina C. (1978) Phys.Rev. B17, 5016.

Sullivan N.S. and Estève D., Proceedings of the 16th conference on Low Temperature Physics, Physica B+C, 107, 189.

Washburn S., Yu I., and Meyer H. (1981) to be published in Phys.Lett.A
Washburn S., Calkins M., Meyer H.and Harris A.B.(1982) to be published.
Washburn S., Schweizer R. and Meyer H., (1980)Solid State Comm. 35, 623.
Yu I., Washburn S. and Meyer H. (1982) to be published in Solid State Comm.

TABLE 1

$$\Theta_o = \frac{1}{\sqrt{6}} (3J_Z^2 - 2)$$

$$\Theta_{\pm 1} = \mp \frac{1}{2} (J_Z J_\pm + J_\pm J_Z)$$

$$\Theta_{\pm 2} = \frac{1}{2} J_\pm^2$$

Normalised irreducible tensorial operators of rank 2 in the manifold J=1. Their scalar products are given by $\mathrm{tr}\{\Theta_m \Theta_n^\dagger\} = \delta_{mn}$.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1 - The Pake doublet spectrum which is the theoretical line shape of an assembly of randomly oriented molecules with a given axial quadrupolarisation $x = \langle \frac{2-3J_\zeta^2}{2} \rangle$.

$\frac{D}{2\pi}$ = 174 kHz is the intramolecular dipolar constant.

Figure 2 - a) Comparison between an experimental line shape derivative and the synthetized shape which gives the best fit.
b) Comparison between two synthetized line shape derivatives resulting from two slightly different distributions P(x). (The solid curves correspond to the case of fig.2a). This comparison gives an idea of the precision which is achieved in the determination of P(x).

Figure 3 - Line shape derivatives at various temperatures together with their best fits for samples with ortho hydrogen concentration a) X = 0.53 and b) X = 0.37. (Only half of the experimental spectra are shown in figures 3(b) - 3 and 3(b) - 4).

Figure 4 - Temperature dependence of the distribution of quadrupolarisation P(x) for samples a) X = 0.53 b) X = 0.37.

Figure 5 - Comparison between the predictions of the RQF model for the evolution of P(x) (continuous line) and the experimental results (dashed line). The distribution of random fields has been chosen so that the calculated distribution P(x) coincides with the experimental one at T = 320 mK.

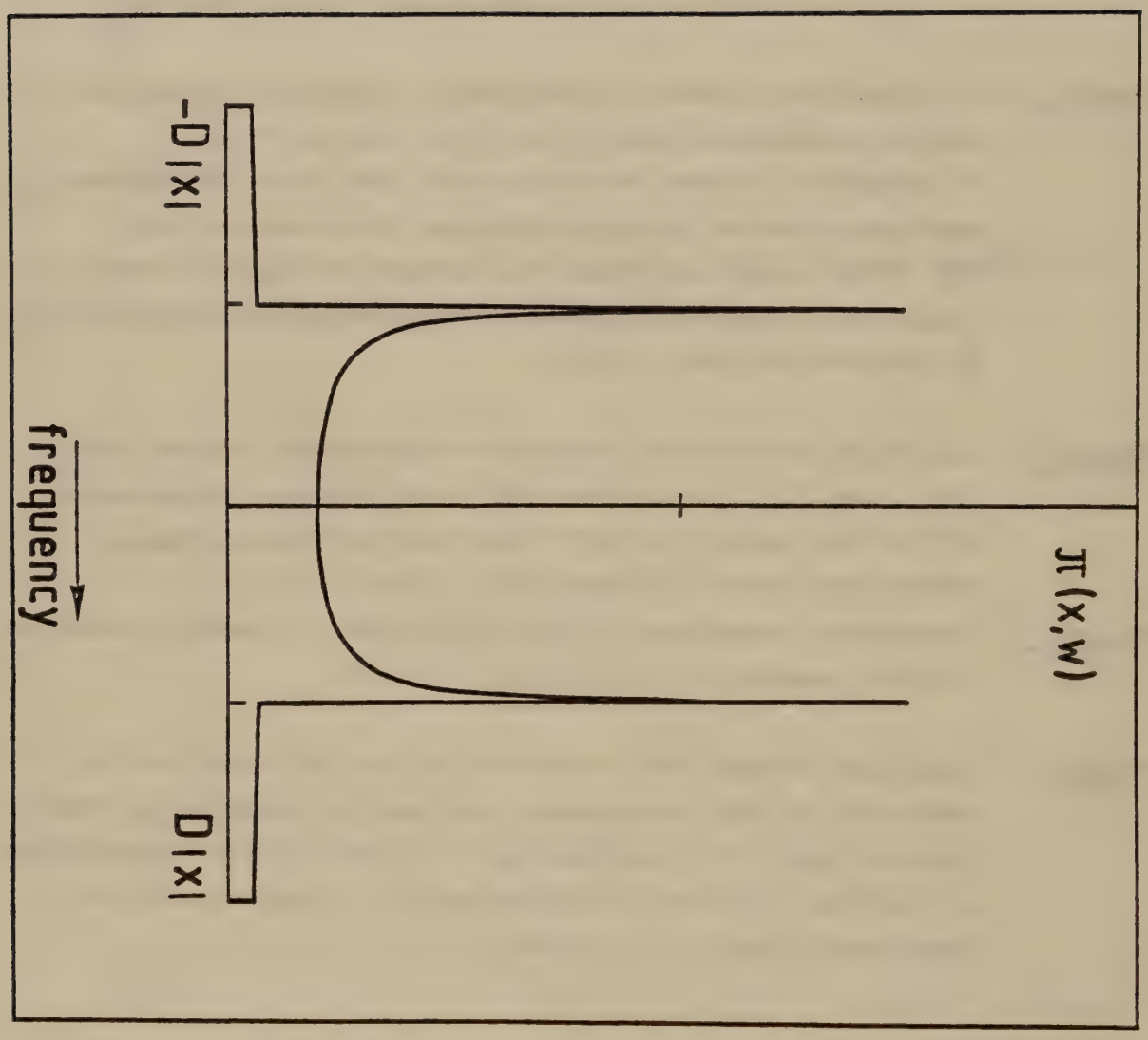


Figure 1

Figure 2a)

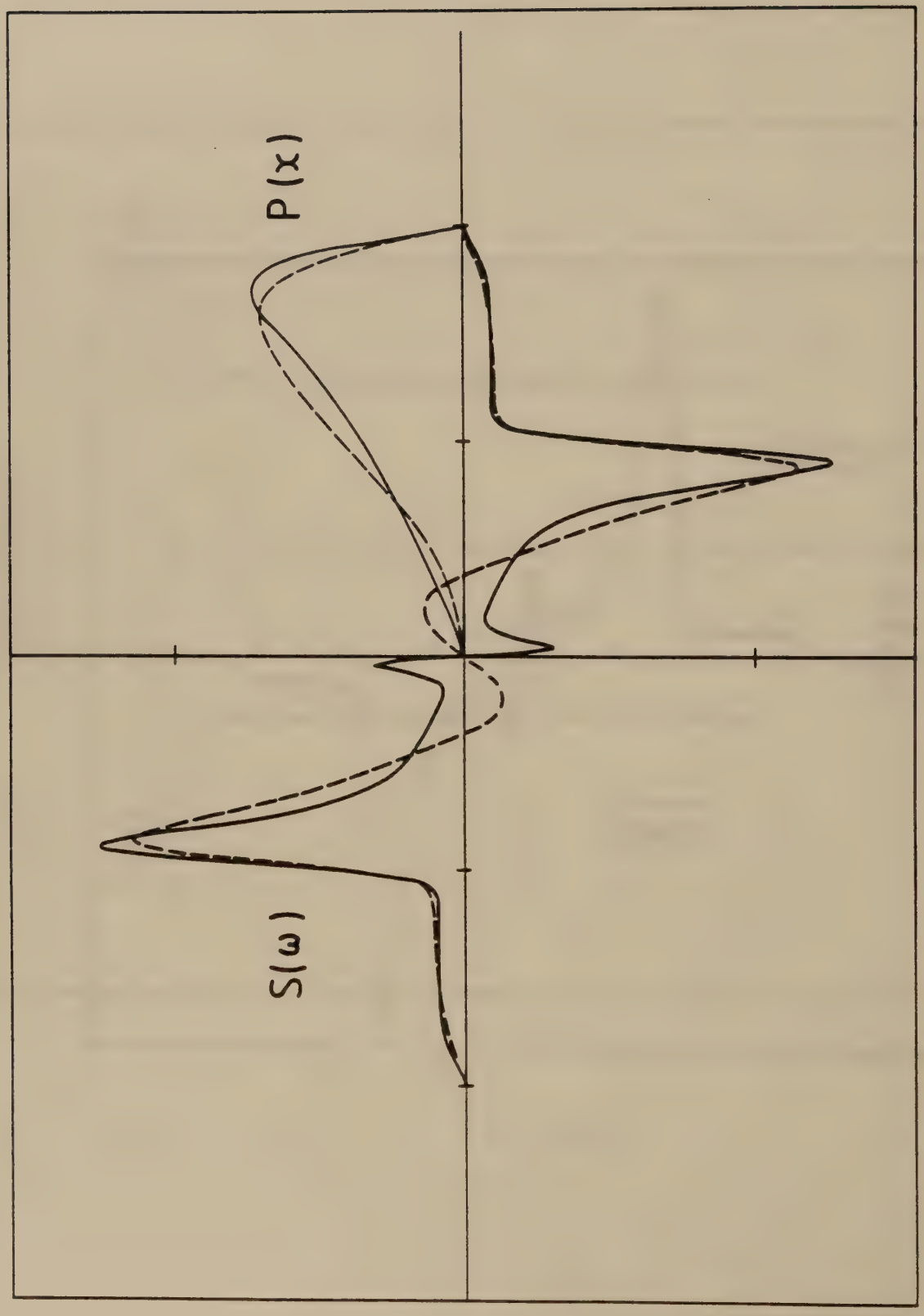


Figure 2b)

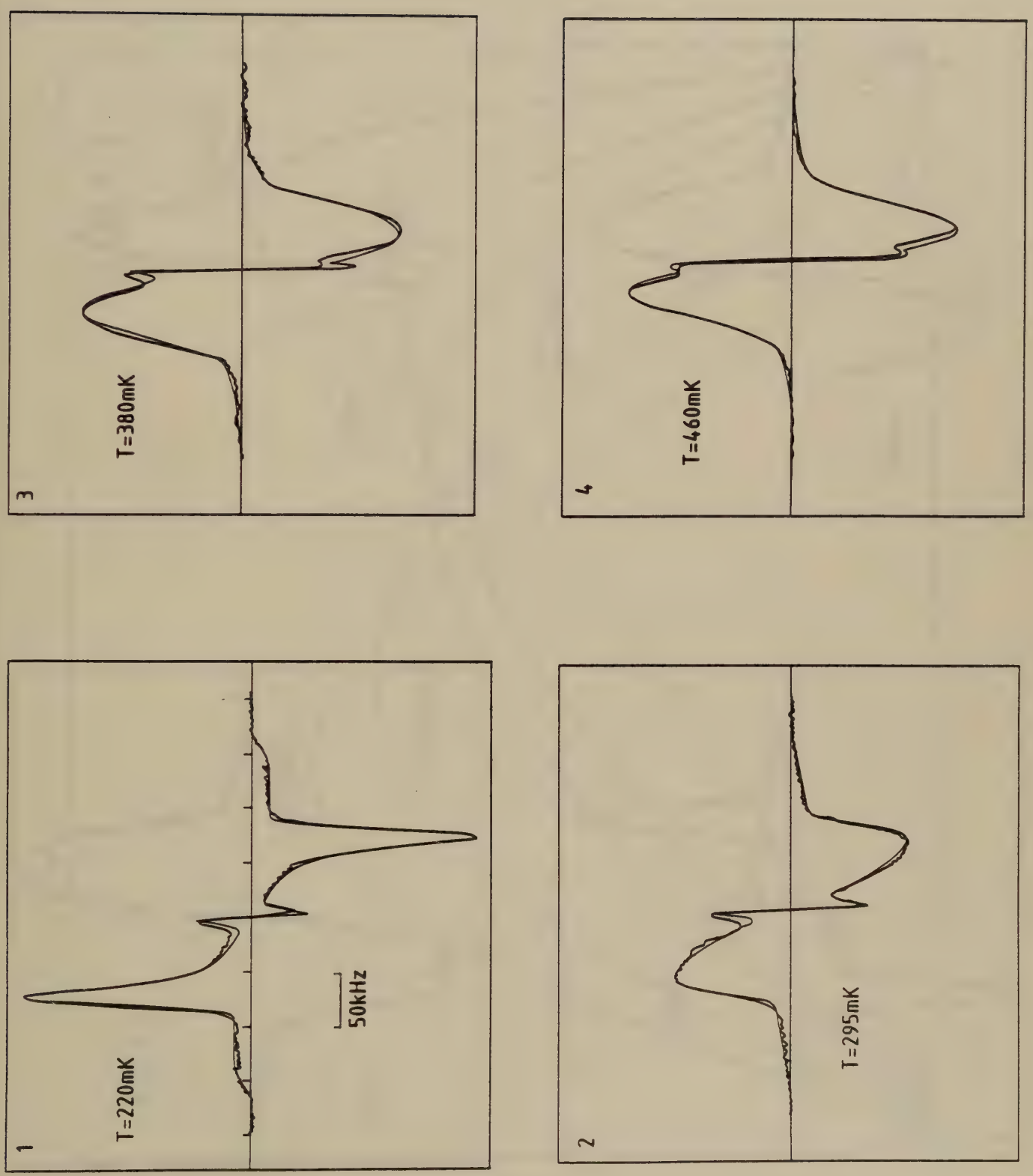


Figure 3a)

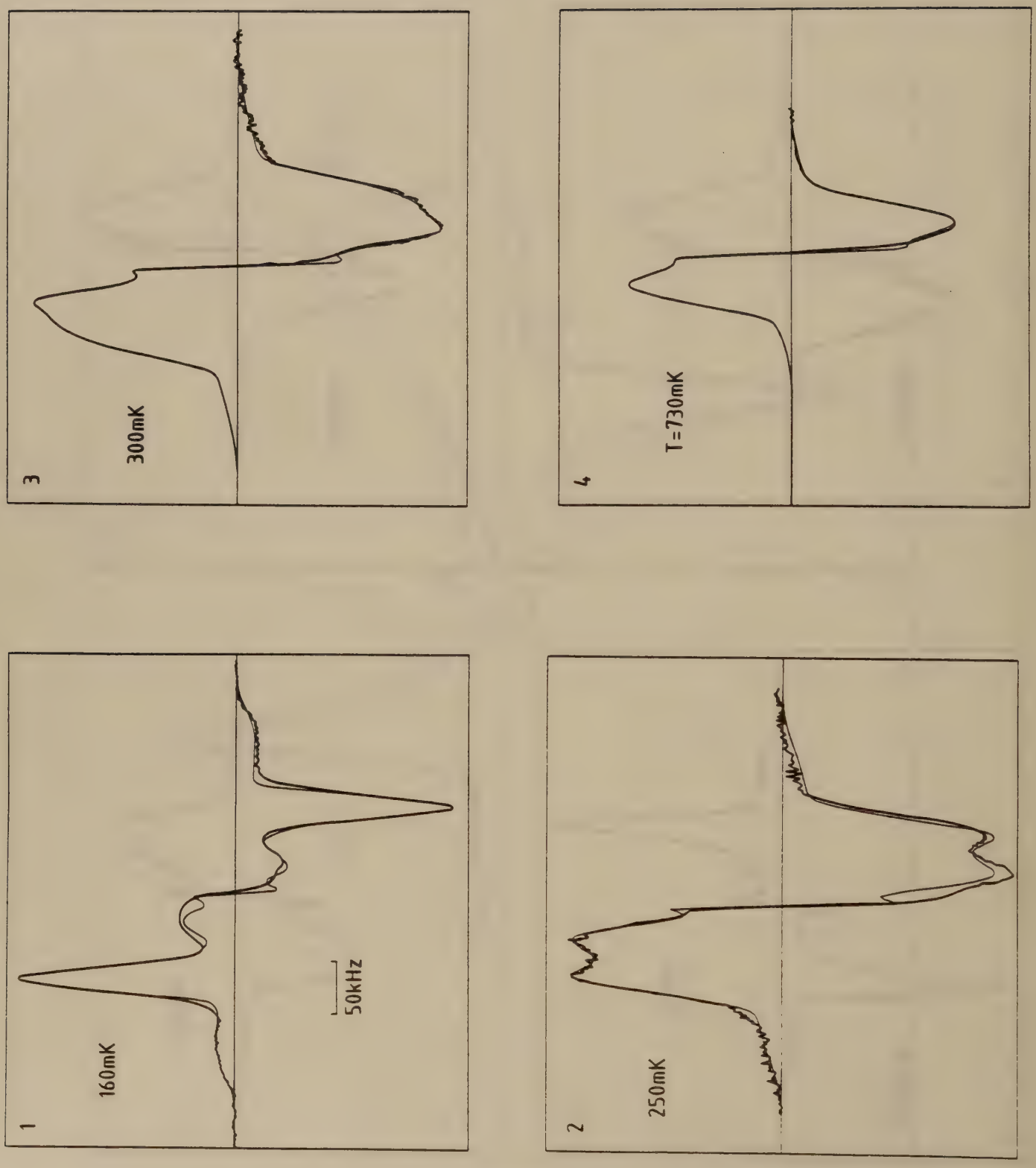


Figure 3b)

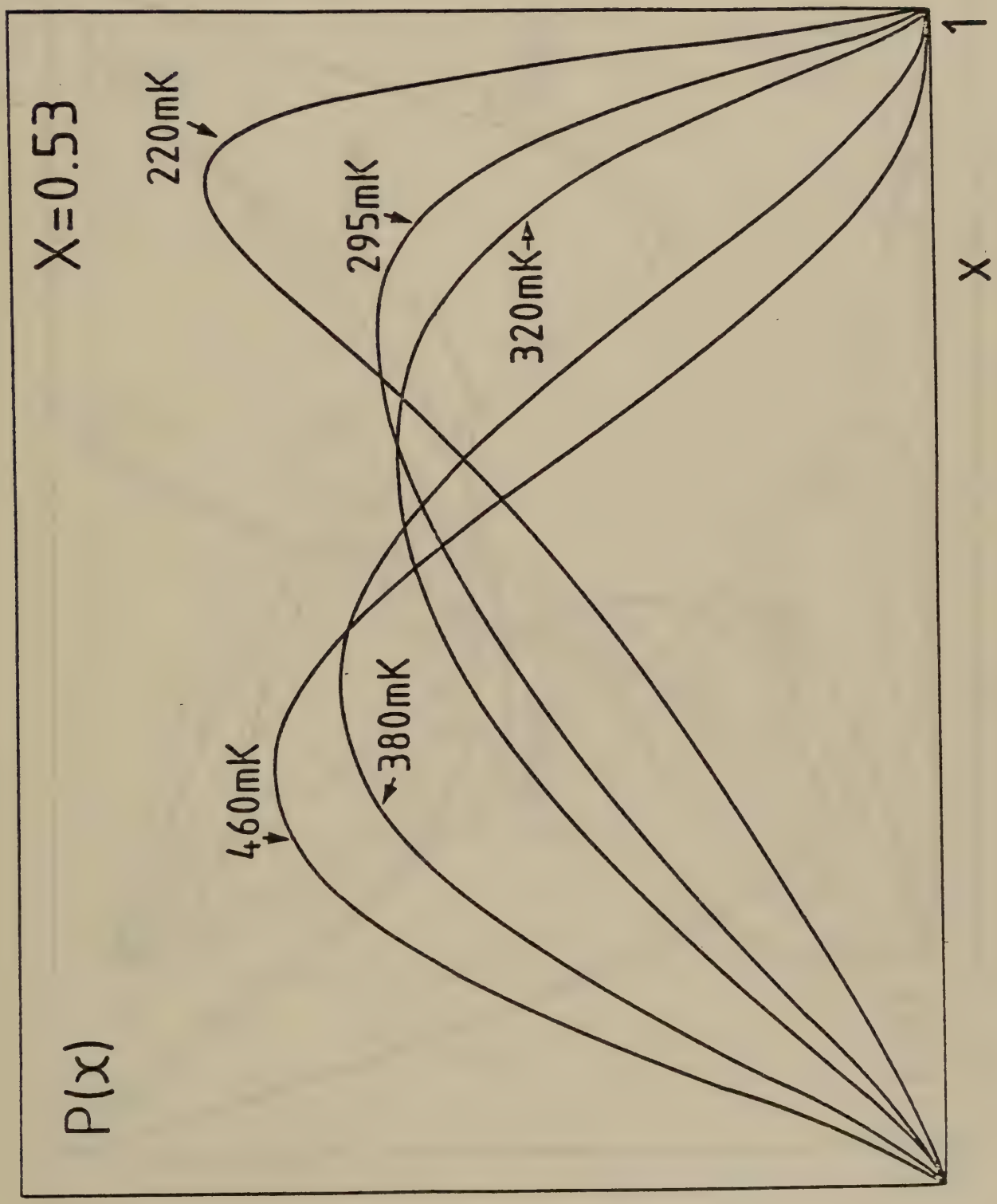


Figure 4 a)

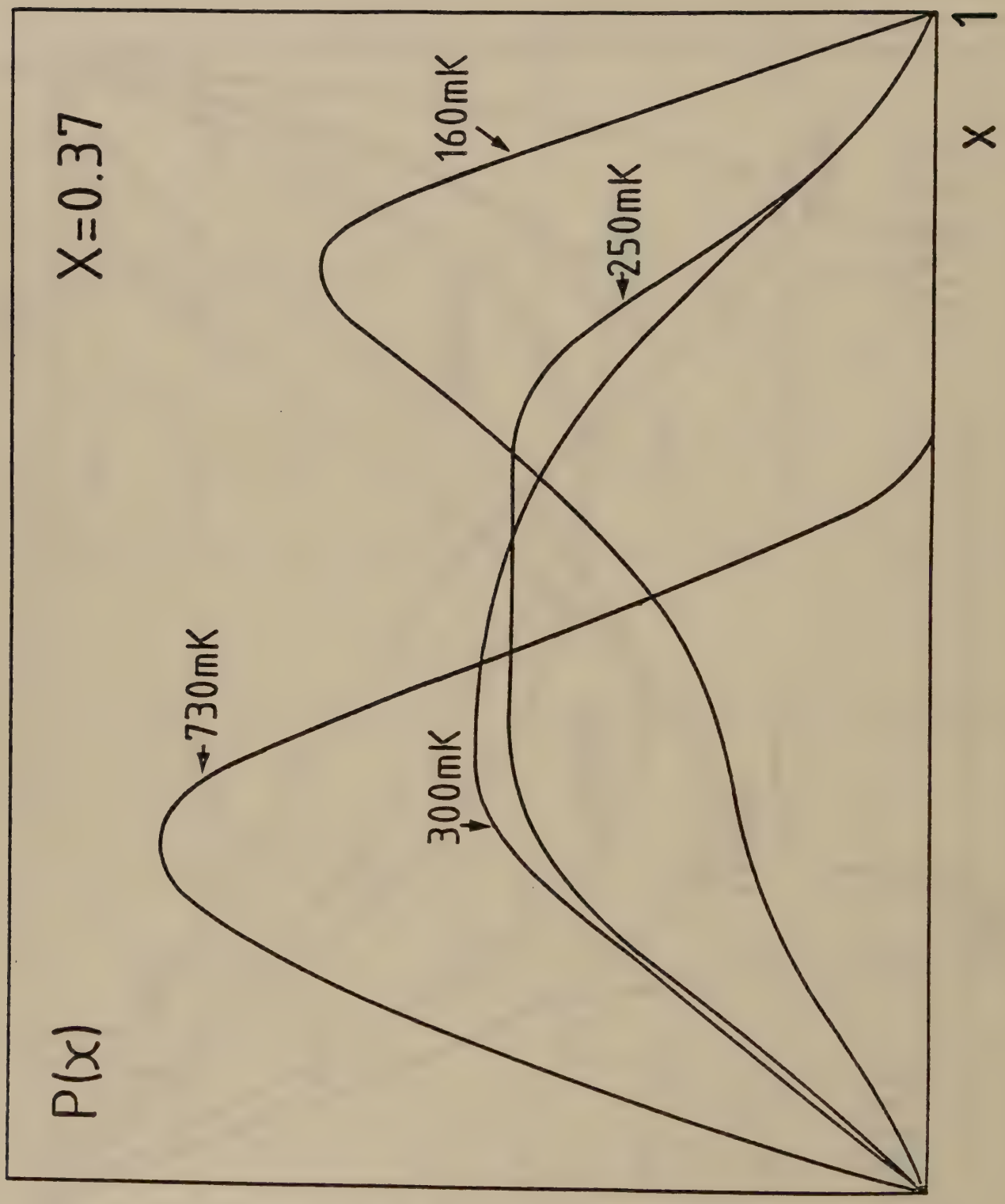


Figure 4 b)

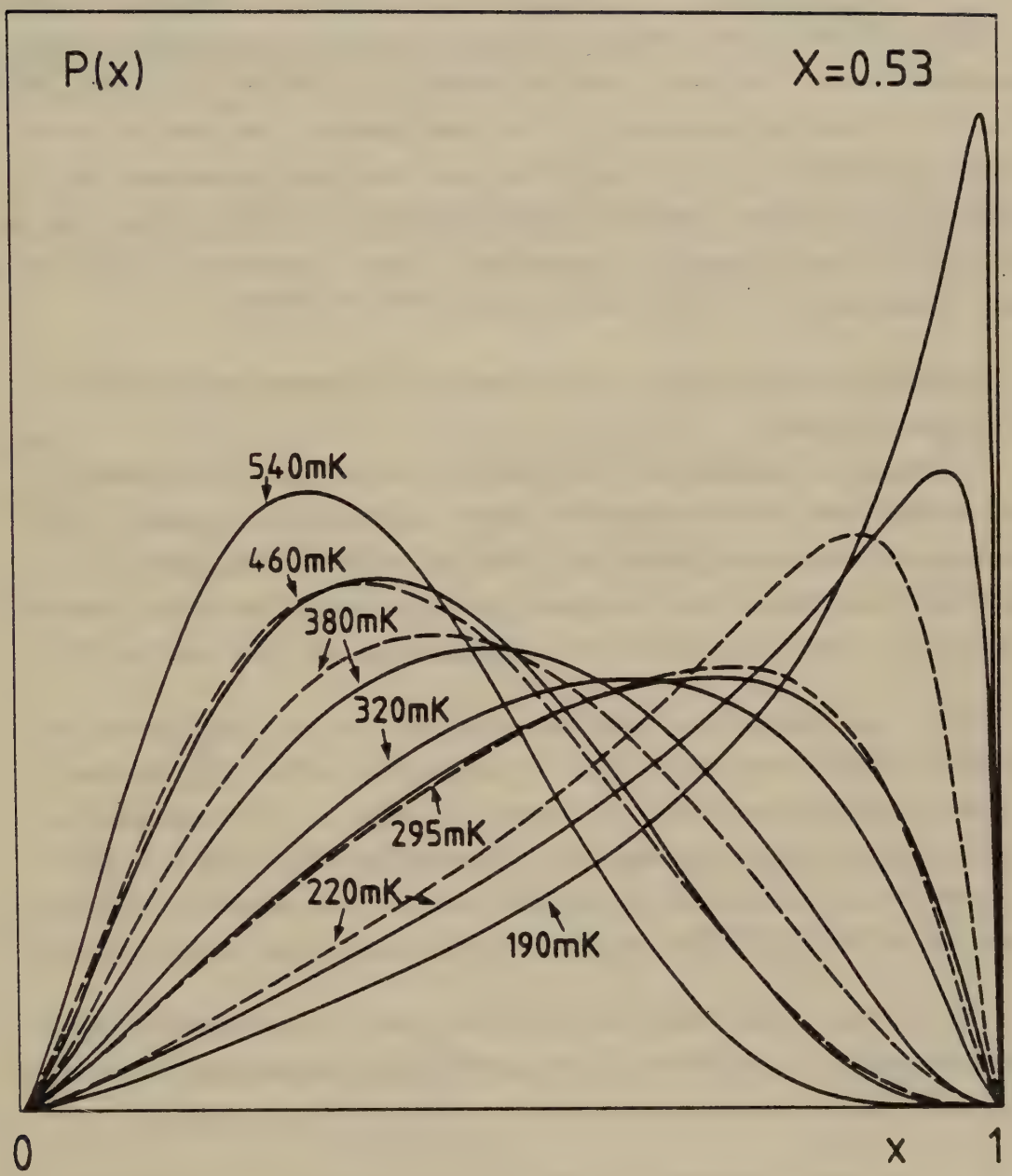


Figure 5

3. INTERPRETATION DES SPECTRES RMN

A partir du spectre RMN qui donne la distribution des composantes Q_{oi} des quadrupolarisations locales $\overline{\overline{Q}}_i$ (i est un indice de molécule J = 1) on peut remonter à la distribution du module de quadrupolarisation $x_i = |\overline{\overline{Q}}_i| = \sqrt{\sigma_i^2+\eta_i^2}$ (voir annexe) moyennant quelques hypothèses simplificatrices. Dans l'article I nous présentons le résultat de cette "déconvolution" effectuée en supposant $\eta_i \equiv 0$. Nous pensons que même si cette dernière hypothèse n'est pas vérifiée, les résultats concernant la distribution P(x) restent essentiellement inchangés. En effet, bien que la forme de la raie RMN pour un x donné varie avec le rapport $\frac{\eta}{\sigma}$, son second moment donné par $\langle\omega^2\rangle = \frac{D^2x^2}{5}$ est constant. (Voir annexe).*

Nos résultats pour P(x) (voir article I) peuvent être résumés de la façon suivante :

- lorsque la température décroit, P(x) évolue en s'élargissant et en se déplaçant en bloc vers les fortes quadrupolarisations. P(x) atteint alors une forme limite qui n'évolue ensuite plus, même si la température continue a être abaissée. Remarquons que la partie centrale du spectre se trouve expliquée par la dépendance de P(x) pour $x \to 0$.

Ainsi, les expériences semblent indiquer que la distribution de quadrupolarisation resterait large à température nulle. Ce résultat est assez remarquable : dans les verres de spin, il correspondrait à une distribution de la longueur de l'aimantation d'un site à l'autre. Les expériences de RMN dans les verres de spin CuMn semblent indiquer au contraire une relative homogénéité de l'aimantation locale [AH80].

L'existence d'une large distribution limite de quadrupolarisation s'explique par la combinaison i) de corrélations quantiques entre quadrupoles et ii) du caractère vitreux de l'ordre orientationnel.

Si l'on pouvait adopter le point de vue, vrai à T = 0 pour un système classique, que les quadrupoles sont soumis à un champ quadrupolaire (gradient de champ électrique) moyen dû à l'ordre orientationnel de leurs voisins, alors toutes les quadrupolarisations locales x_i tendraient vers 1 à basses températures et la distribution P(x) devrait se piquer à en x = 1 (délocalisation des orientations). Par contre,

---

* Ainsi, le second moment de la raie RMN est proportionnel à la moyenne de x_i^2, c'est-à-dire l'équivalent pour les quadrupoles du paramètre d'ordre d'Edwards et Anderson [EA75].

les corrélations quantiques (délocalisation des orientations) peuvent rendre cette valeur limite quelconque dans l'intervalle [0,1]. Ceci est démontré par l'exemple d'une paire de quadrupoles quantiques dont un des quadrupoles est soumis à un champ quadrupolaire, dirigé pour simplifier les calculs, suivant l'axe de la paire. Dans ce cas, l'hamiltonien quadrupolaire quantique peut être diagonalisé exactement et le résultat pour la molécule soumise au champ est :

$$(101)\quad x = \frac{1}{2}\,\frac{(\frac{1}{2}+\frac{3}{2}G)e^{-A}+(\frac{1}{2}-\frac{3}{2}G)e^{-B}-2e^{-C}-e^{-D}+(1-3g)e^{-E}+(1+3g)e^{-F}}{e^{-A}+e^{-B}+2e^{-C}+e^{-D}+2e^{-E}+2e^{-F}}$$

avec

$$A = \alpha\left(3-\frac{h}{2}+\sqrt{\left(1-\frac{3h}{2}\right)^2+1}\right)$$

$$B = \alpha\left(3-\frac{h}{2}-\sqrt{\left(1-\frac{3h}{2}\right)^2+1}\right)$$

$$C = \alpha\,(1+h)$$

$$D = \alpha\, h$$

$$E = \alpha\left(-2-\frac{h}{2}+\frac{\sqrt{2}}{2}\sqrt{\left(1-\frac{3h}{2}\right)^2+1}\right)$$

$$F = \alpha\left(-2-\frac{h}{2}-\frac{\sqrt{2}}{2}\sqrt{\left(1-\frac{3h}{2}\right)^2+1}\right)$$

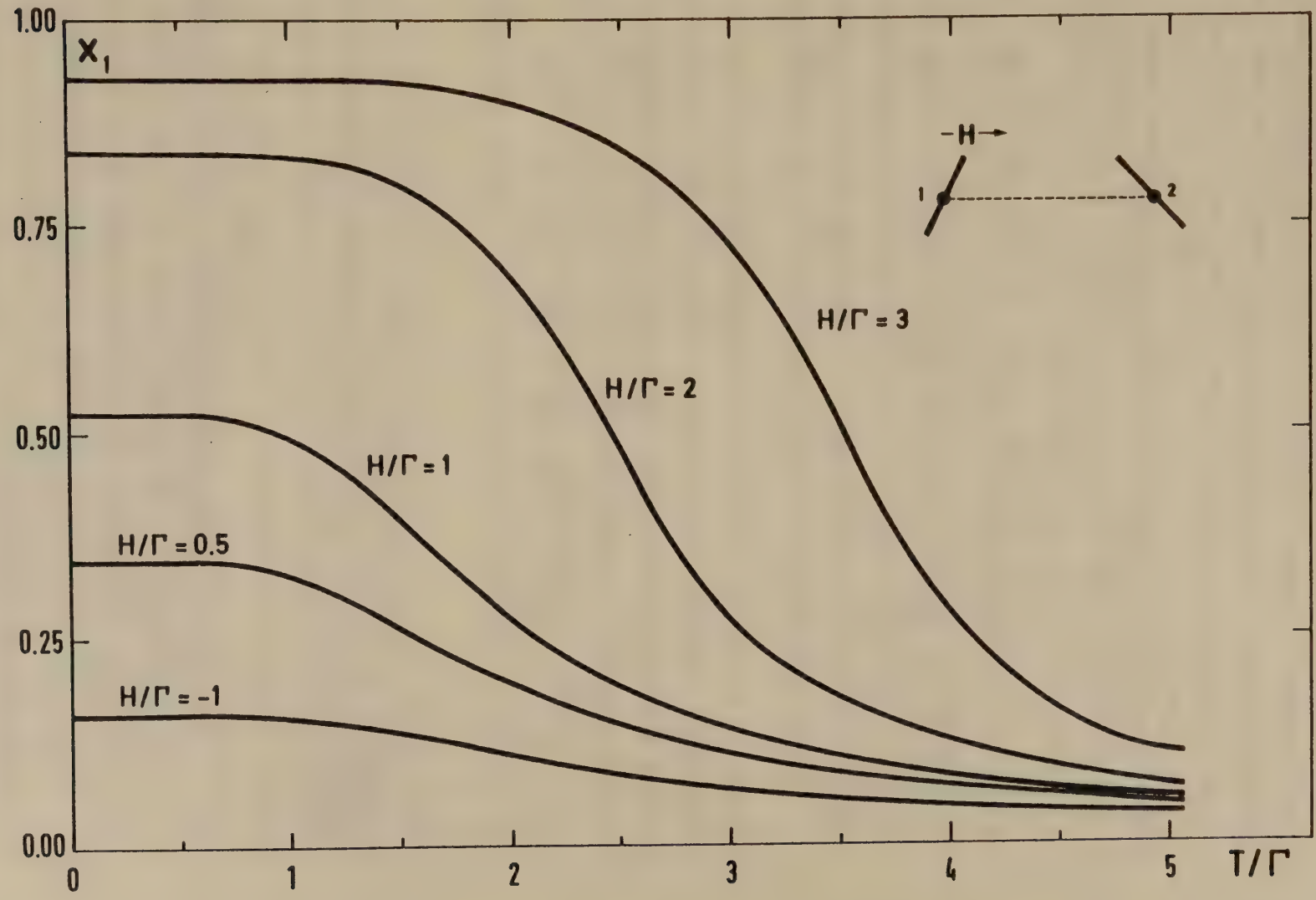
$$G = \frac{1-3\frac{h}{2}}{\sqrt{\left(1-\frac{3h}{2}\right)^2+1}} \qquad g = \frac{h}{\sqrt{h^2+1}}$$

et

$$h = \frac{H}{\Gamma}$$

$$\alpha = \beta\,\Gamma$$

Figure D9 : Evolution avec la température de la quadrupolarisation d'une paire de quadrupoles dont un est placé dans un gradient de champ électrique H. Γ est l'échelle d'énergie de l'interaction quadrupolaire.



où β est la température inverse $\frac{1}{T}$, Γ l'échelle d'interaction quadrupolaire et H le champ quadrupolaire.

Les différentes courbes x(T) pour plusieurs valeurs du rapport Γ/H sont portées sur la figure D9.

On peut donc raffiner le modèle des champs aléatoires présenté dans l'article I de façon à incorporer la saturation de la distribution P(x) de quadrupolarisation à basses températures. Notons que ce modèle de paires dans une distribution de champ n'est pas sans rapport avec le modèle des systèmes à deux niveaux (S2N) décrivant les propriétés des verres à basses températures [J79]. Une autre explication de l'évolution avec la température des spectres RMN, plus directement reliée au modèle des systèmes à deux niveaux, a été tentée par Candela et al [CBP81] qui postulent l'existence d'un ensemble de spins 1 fictifs dont la distance entre les niveaux 0 et ±1 est répartie de façon uniforme. Ils supposent de plus que la fraction de la quadrupolarisation de chaque spin 1 qui contribue au spectre RMN est distribuée de telle façon à reproduire P(x) à basse température. Leur parallèle étroit avec les excitations des verres souffre toutefois de ce que, suivant leur modèle, le nombre N_{S2N} de systèmes à deux niveaux est comparable au nombre N de molécules, à la différence des verres où N_{S2N} est beaucoup plus petit que N, le nombre d'atomes.

L'une ou l'autre des explications quantitatives de l'évolution avec la température des spectres RMN dépend en fait d'un nombre infini de paramètres ajustables : la forme de la distribution P(x) à une température donnée. Un grand progrès théorique serait de prédire la forme précise de cette distribution.

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX : LE DEUTERIUM

Après avoir obtenu et interprété les spectres RMN dans l'hydrogène solide qui indiquaient un état vitreux, nous avons voulu obtenir une confirmation de ces résultats avec le deutérium solide qui présente le même problème orientationnel que l'hydrogène. Notons que l'effet isotopique n'est pas aussi important qu'on pourrait le croire à première vue : en effet, J étant avec une bonne approximation un bon nombre quantique, la masse n'influe pas sur les propriétés orientationnelles .

L'échelle Γ_{eff} du couplage quadrupolaire est tout de même légèrement modifiée (voir table B1) par rapport à l'hydrogène, principalement du fait du couplage libron-phonon [H70 a].

La résonance magnétique nucléaire différencie surtout l'hydrogène du deutérium. Tout d'abord le rapport gyromagnétique du deutérium est plus petit : $\gamma_H/\gamma_D \sim 6$ (voir tableau B1). Une autre différence importante est la présence, parmi les molécules J = 0, de molécules I = 2 qui en première approximation sont complètement désordonnées et qui vont contribuer au spectre par une raie centrale très fine. Le rapport entre la contribution des molécules I = 2 et de celles telles que I = 1 est 2X/5(1-X) du fait de la différence des moments de transition entre niveaux magnétiques et de la dégénérescence de ces derniers. Enfin, le deutéron possédant un moment quadrupolaire électrique, il est directement couplé au gradient de champ électrique intramoléculaire.

Néanmoins, la RMN garde une très grande simplicité : en effet, comme tous les opérateurs tensoriels irréductibles de même rang sont proportionnels entre eux à l'intérieur d'une multiplicité de J (ou de I) donné (Théorème de Wigner-Eckart), le couplage quadrupolaire pur décrit ci-dessus a la même forme pour les molécules de paradeutérium (J = 1, I = 1) que le couplage du à l'hamiltonien dipolaire intramoléculaire. Les deux contributions s'ajoutent simplement et on garde le même hamiltonien (4) avec une échelle d'énergie D valant :

$$D_{deutérium} = 76\ kH_z$$

Environ 10% seulement de cette valeur provient de l'hamiltonien dipolaire intramoléculaire. Par conséquent la raie de deutérium I = 1 est proportionnellement plus large que celle de l'hydrogène*.

La raie des molécules I = 1 étant relié à l'ordre orientationnel de la même façon que dans l'hydrogène, il y a eu de nombreuses études dans la phase ordonnée à longue portée [CG71][MWM72] pour X > 0.55.

---

*De plus l'interaction intermoléculaire est plus petite ce qui donne une meilleure finesse à la raie.

Dans les articles suivants nous présentons les résultats d'études RMN effectuées à basses températures ($T < 300$ mK) dans le régime de concentration intermédiaire.

Il est bon de noter que la définition de σ et de η qui est donnée dans le premier article diffère de celle qui est adoptée dans le reste de la thèse par un facteur de -2 pour σ et $\frac{2}{\sqrt{3}}$ pour η. De plus, en page L561 et dans la légende de la figure 1 il faut lire "$P(\sigma) = \frac{2\sigma}{-\sigma^2_{max}}$ for $-\sigma_{max} < \sigma < 0$" au lieu de "$P(\sigma) = \text{constant for } -\sigma_{max} < \sigma < \frac{1}{2}\sigma_{max}$".

A R T I C L E S II ET III

LE JOURNAL DE PHYSIQUE — LETTRES TOME 40, 1er NOVEMBRE 1979, PAGE L-559

Classification
Physics Abstracts
75.40 — 67.80 — 76.60 — 64,70K

Quadrupolar glass ordering in solid deuterium

N. S. Sullivan, M. Devoret and J. M. Vaissière

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, B.P. nº 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(*Reçu le 27 juin 1979, accepté le 13 septembre 1979*)

Résumé. — Nous avons effectué des mesures des raies d'absorption RMN du deutérium solide afin d'établir le diagramme de phase de l'ordre orientationnel pour les concentrations d'espèces $J = 1$, $42 < X < 75\,\%$, et pour les températures $0{,}035 < T < 2{,}5$ K. Comme dans l'hydrogène solide, on observe trois phases : une phase désordonnée à haute température, une phase présentant un ordre à longue distance pour $X > X_c \approx 55\,\%$ et pour $X < X_c$ une nouvelle phase encore jamais observée dans le deutérium solide.
La nature de l'ordre dans cette nouvelle phase a été déterminée grâce à l'analyse des formes de raies de résonance. Il y a une distribution large du paramètre d'ordre local pour $X < X_c$ et nous interprétons ce résultat par un verre quadrupolaire analogue à celui observé dans l'hydrogène solide.

Abstract. — Measurements of the NMR absorption line shapes have been used to establish the phase diagram for orientational ordering of the $J = 1$ molecules in solid mixtures of paradeuterium ($J = 1$) and orthodeuterium ($J = 0$) for para concentrations $42 < X < 75\,\%$ and temperatures $0.035 < T < 2.5$ K. As in solid hydrogen, we observe three phases : a rotationally disordered phase, a long range orientationally ordered phase for concentrations of the $J = 1$ species greater than a critical concentration $X_c \simeq 55\,\%$ and a hitherto unreported ordered phase in solid deuterium for $X < X_c$.
The nature of the ordering in the new phase has been determined by analysing the NMR line shapes. There is a large distribution of local orientational order parameters for $X < X_c$ and we interpret the transitions observed for low concentrations as a quadrupolar glass ordering of the orientational degrees of freedom of the $J = 1$ molecules.

1. **Introduction.** — The purpose of this article is to report preliminary results for the observation of orientational ordering in solid deuterium for concentrations of the para species ($J = 1$) varying from 42 to 74 %. (For a review of the general properties of solid hydrogen and deuterium see reference [1]). The aim of these experiments was to explore the phase diagram for the orientational ordering in the vicinity of the critical concentration of para deuterium (approximately 55 %) below which previous studies [2] limited to high temperatures showed no evidence for ordered phases. Several experiments [3, 4, 5, 6, 7] on solid hydrogen for low $J = 1$ concentrations have shown that ordering does occur at low temperatures and the observed NMR line shapes show that there is a broad distribution of local orientational order parameters. These phases have been interpreted as a quadrupolar glass ordering of a random distribution of $J = 1$ molecules similar to the spin glass ordering observed in dilute magnetic alloys. The nature of the transitions to the disordered phases in solid hydrogen seems to depend on the method of sample preparation : transitions over a broad temperature interval for samples condensed from the vapour phase onto a 10 K surface [6], as opposed to the much sharper transitions observed for samples obtained from a slow crystallisation of the liquid phase using fine copper wires to assure thermal contact [4, 5, 7]. Nevertheless, the details of the line shapes observed at the lowest temperatures are essentially identical and the conclusions drawn for the distribution of the order parameters remain true for *both* techniques.

In order to confirm the interpretation of the ordered phase in solid hydrogen for low $J = 1$ concentrations we have sought a second example of a quadrupolar glass and toward this end we have investigated the temperature dependence of the NMR lineshapes in solid deuterium for a wide range of $J = 1$ concentrations straddling the critical concentration.

2. **Orientational order parameters and NMR spectra.** — An array of molecular quadrupoles having orbital angular momentum $J = 1$ can be described in a spin representation by five irreducible tensorial

operators $\mathcal{O}_i^m$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2$) which are the operator equivalents of the spherical harmonics Y_{2i}^m (i is a site index). $\mathcal{O}_i^0 = (3J_Z^2 - 2)_i/\sqrt{6}$

$$\mathcal{O}_i^{\pm 1} = \mp \tfrac{1}{2}(J_Z J_\pm + J_\pm J_Z)_i \quad \text{and} \quad \mathcal{O}_i^{\pm 2} = \tfrac{1}{2}(J_\pm)_i^2 .$$

These satisfy the orthonormality conditions $\mathrm{Tr}\,(\mathcal{O}^m \mathcal{O}^{m\dagger}) = \delta_{m,n}$.

The axes (X, Y, Z) refer to an arbitrarily chosen laboratory frame. We can divide the five independent parameters needed to specify the orientational degrees of freedom of the quadrupoles into two classes; (i) the principal axes (x_i, y_i, z_i) of the tensorial operators $\mathcal{O}_i^m$ for which the expectation values $\langle \mathcal{O}_i^{\pm 1} \rangle$ vanish and the $\langle \mathcal{O}_i^{\pm 2} \rangle$ are real, and (ii) the intrinsic quadrupolar order parameters

$$\sigma_i = \sqrt{6}\langle \mathcal{O}_i^0 \rangle = \langle 3J_{z_i}^2 - 2 \rangle \quad \text{and} \quad \eta_i = \langle J_{x_i}^2 - J_{y_i}^2 \rangle .$$

If the system is in a pure state one can always choose the z_i-axis of the local principal axes so that $\langle J_{x_i} \rangle = \langle J_{y_i} \rangle = 0$; then either $\sigma_i = -2$ with $\eta_i = 0$, or $\sigma_i = 1$ with $\eta_i = \pm \sqrt{1 - \langle J_{z_i} \rangle^2}$.

However, if the orbital angular momentum is quenched, i.e. $\langle \mathbf{J}_i \rangle = 0$, one can always choose the z_i axis so that $\sigma_i = -2$ with $\eta_i = 0$ (for a pure state) — a permutation of the labels (x, y, z) of the principal axes transforms the values of the order parameters into $\sigma_i' = 1$, $\eta_i' = \pm 1$ with respect to the permuted axes. The spin rotational coupling is comparable to the intramolecular nuclear dipole-dipole interactions and would lead to a much larger line width than that observed in the solid if the orbital momentum was not quenched. We therefore assume that quenching does occur in solid hydrogen and solid deuterium. (The dipole moments $\langle J_x \rangle$, $\langle J_y \rangle$, $\langle J_z \rangle$ must of course vanish if the molecular interactions leave the system time reversal invariant.) No values of σ_i other than -2 and 1 are permitted for a pure state and it is therefore clear from the NMR results for solid hydrogen [6, 7] (which show that there is a broad distribution of different values of σ_i) that one cannot describe the system in terms of single particle wave functions. We therefore use the reduced single particle density matrix

$$\rho_i = \tfrac{1}{3}\,\mathbb{1}_3 + \sum_{m=0,\pm 1,\pm 2} \mathcal{O}_i^m \langle \mathcal{O}_i^{m\dagger} \rangle$$

to describe the orientational degrees of freedom $\mathbb{1}_3$ is the 3×3 unit matrix. As stated above, for the five parameters $\langle \mathcal{O}_i^m \rangle$ needed to specify ρ_i we choose *local* axes (x_i, y_i, z_i) for which $\langle \mathcal{O}_i^{\pm 1} \rangle = 0$ and $\langle \mathcal{O}_i^{\pm 2} \rangle$ are real and the intrinsic local quadrupolar order parameters σ_i, η_i (see reference [7]).

Given these order parameters one can determine the NMR spectra by expressing the intramolecular nuclear dipole-dipole and nuclear electric quadrupole interactions as products of the molecular tensorial operators $\mathcal{O}_i^m$ and nuclear spin operators and calculate the perturbation of the nuclear Zeeman levels for the case of a large applied magnetic field. In the ordered phases the intramolecular interactions do not average to zero and *each* para molecule ($I = 1$, $J = 1$) contributes two satellites to the spectra with frequency separation

$$\Delta\nu_i = \frac{3}{2} d \cdot \left[\sigma_i \cdot \left(\frac{3\cos^2\theta_i - 1}{2} \right) + \frac{3}{2} \eta_i \sin^2\theta_i \cos 2\varphi_i \right]$$

$d = 25.24$ kHz is the sum of a dipolar term ($d_m = 2.74$ kHz) and a nuclear quadrupolar term ($d_Q = 22.50$ kHz) [8]. θ_i, φ_i are the polar angles specifying the orientation of the magnetic field with respect to the local axis z_i.

In the long range ordered phase the order parameters take the same value at *each* site; $\sigma = -2$

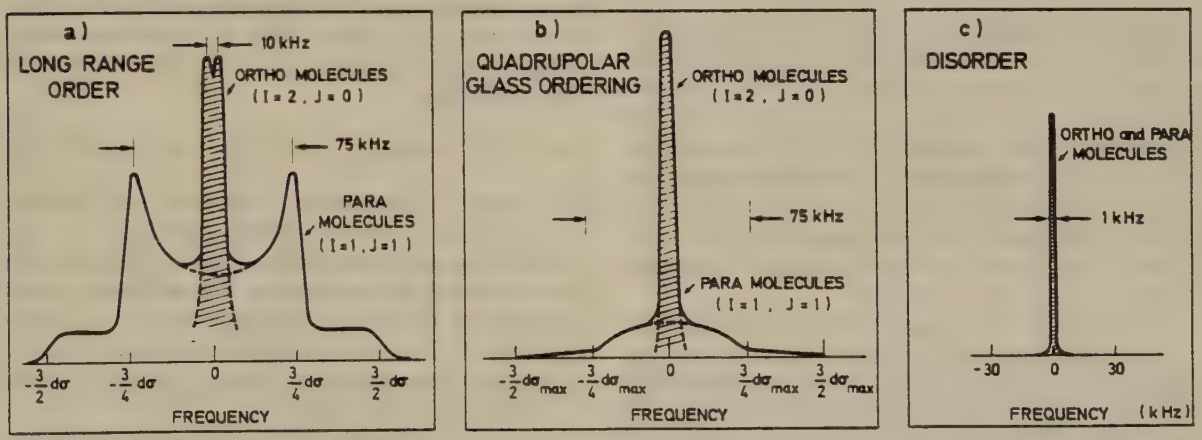


Fig. 1. — Predicted NMR line shapes for solid deuterium. a) *Long range order.* σ = constant, $\eta = 0$ (4 sublattice structure with local axes parallel to the body diagonals of the Pa_3 structure [1]). The weak shoulders extending out to $\nu = \pm \frac{3}{2} d$ are observed only for para concentrations $X \gtrsim 80$ %. b) *Quadrupolar glass ordering.* Broad distribution of local order parameters: $P(\sigma)$ = constant for $-\sigma_{max} < \sigma < \frac{1}{2}\sigma_{max}$, $\eta = 0$. The relative intensity of the $I = 1$ and $I = 2$ components corresponds to a $J = 1$ concentration of 50 % and illustrates the relative weakness of the $I = 1$ spectrum which contains the information on the orientational order parameters. c) *Disorder phase.* $T \gg T_c(X)$. $\sigma = \eta = 0$.

(apart from corrections due to zero point effects and admixtures of higher J states in the ground state) and $\eta = 0$ (axial symmetry). Averaging over the angle θ_i for a polycrystalline sample leads to a Pake doublet line shape for the contribution from the para molecules. In contrast to the case of solid hydrogen the $J = 0$ molecules have nuclear spin $I = 2$ and they contribute a narrow central line to the NMR spectrum which is also split due to the polarization of the ortho molecules ($J = 0$ plus an admixture of $J = 2$ states) by the para species [2]. The resulting line shape is shown in figure 1*a*.

For a quadrupolar glass ordering with a broad distribution $P(\sigma)$ of local order parameters ($P(\sigma) =$ constant for $-\sigma_{max} < \sigma < \frac{1}{2}\sigma_{max}$) the expected spectrum for the $I = 1$ spins is a broad bell shaped line for $-\frac{3}{4}\,d\sigma_{max} < \nu < \frac{3}{4}\,d\sigma_{max}$ with weak shoulders extending out to $\nu = \pm\frac{3}{2}\,d\sigma_{max}$. This is shown in figure 1*b* together with the $I = 2$ spectrum. The ratio of the area of the $I = 1$ component to that of the $I = 2$ component is $2X/5(1 - X)$ where X is the para concentration and in view of the large difference in the linewidths, 75 kHz and 8 kHz respectively, the spectrum of the quadrupolar glass phase is dominated by $I = 2$ component. The scale of the NMR linewidth in solid deuterium is determined by the nuclear electric quadrupole interactions which is an order of magnitude larger than the intramolecular nuclear dipole interactions. The dipolar interactions alone determine the linewidths in solid hydrogen and consequently the intensity of the $I = 1$ spectrum in solid deuterium is relatively very much weaker than that in solid hydrogen for the ordered phases. The observation of the CW absorption signal is also hampered by the long relaxation times [9]. For this reason we have investigated the NMR absorption spectrum for a sample having on initial para concentration of 74 % for which the $I = 1$ spectrum can be observed without undue difficulty, and the evolution of the spectra was followed as the sample aged.

Experimental results. — Deuterium gas samples enriched in $J = 1$ species (obtained by selective absorption on an alumina column [10]) were condensed into a Kel-F cell containing a large number of fine copper wires which were soldered to the mixing chamber of a dilution refrigerator. The NMR spectra were recorded using a low rf level Q-meter detector operating at 25 MHz and signal averaging techniques were employed to improve the signal to noise ratios (see reference [7] for further details).

The initial $J = 1$ concentrations were determined from thermal conductivity measurements of the gas phase at 77 K using a thin film thermal conductivity gauge [11]. Subsequent concentrations were inferred from the age of the samples by measuring the concentration of a twin sample aged at 4 K in a separate dewar. The para → ortho conversion rate determined by this method is in good agreement with theoretical predictions [12]. We found a decay rate for the para concentration X given by $\dot{X} = -k'X + kX^2$ with $k' = (1.78 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ per hour and $k = (0.55 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ per hour. (Measurements of the conversion rate for $0.4 < X < 0.75$ do not seem to have been reported in the literature.)

The NMR sample was evaporated occasionally to check that there were no substantial variations in the concentrations of the two samples during the 34 days for which the samples were aged.

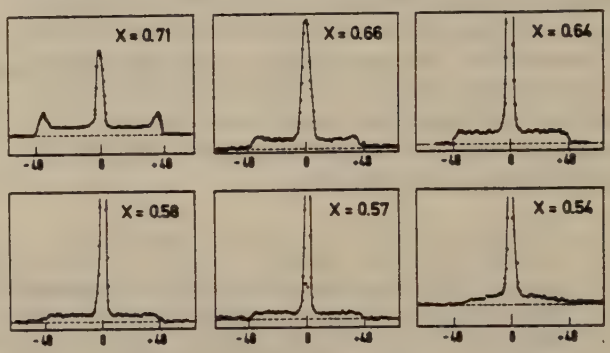


Fig. 2. — NMR absorption spectra recorded at $T \lesssim 50$ mK for different $J = 1$ concentrations. The horizontal frequency scale is in kHz. (The vertical scales are arbitrary.)

Typical absorption spectra recorded at temperatures much lower than the transition temperatures $T_c(X)$ are shown in figure 2. At high para ($J = 1$) concentrations, the NMR spectra consist of approximately rectangular line shapes attributed to the $J = 1$ species and a narrow central line due to the $J = 0$ molecules. The rectangular line shapes are characteristic of the NMR spectra for the long range ordered phases for $-\frac{3}{2}\,d < \nu < \frac{3}{2}\,d$ allowing for small variation ($\sim 5\,\%$) in the order parameters. The peaks at the shoulders were observed only for $J = 1$ concentrations greater than 70 % and the details for $\frac{3}{2}\,d < \nu < 3\,d$ were below the noise level in the present experiments. The separation of the shoulders shown in figure 3 (taken from the maximum slopes of the absorption spectra) are well described by the order parameter

$$\sigma = -2\,\xi[1 + 0.066\,T_c(X)/T_c(1) - 0.021\,T_c(1)/T_c(X)]$$

$T_c(X)$ are the experimental transition temperatures.

$\xi = 0.98$ is a renormalisation factor [2, 8, 13, 14], the first term in the brackets accounts for the admixture of $J = 3$ states and the second term accounts for the reduction of the order parameter due to zero point effects [2, 13, 14, 15]. The results reported in figure 3 are in good agreement with those published by Meyer *et al.* for $X > 59\,\%$ [2].

For concentrations near the critical concentration $X_c \approx 55\,\%$, the form of the NMR spectra changed rapidly from a rectangular to a triangular line shape as predicted for the $I = 1$ spectrum (Fig. 1*b*) for a

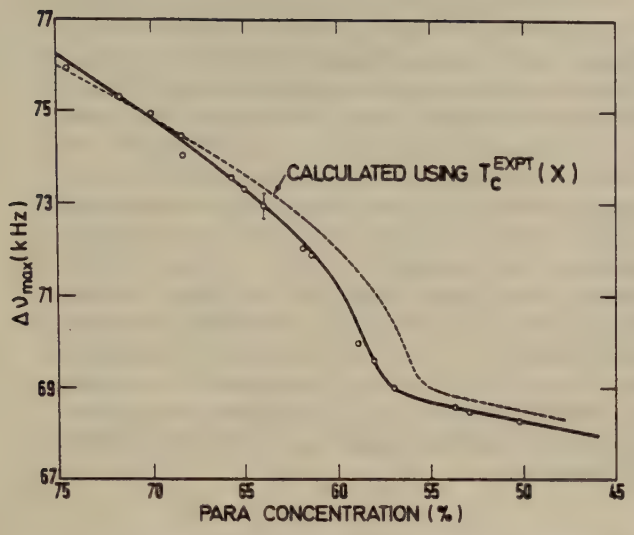


Fig. 3. — Concentration dependence of the frequency separation of the points of maximum slope ($\Delta\nu_{max} = \frac{1}{2} d\sigma_{max}$) of the absorption spectra. The solid line is a guide to the eye. The broken line is calculated for

$$| \sigma_{max} |/2 = \xi[1 + 0.066\, T_c(X)/T_c(1) - 0.021\, T_c(1)/T_c(X)]$$

with $\xi = 0.98$. $T_c(X)$ is the observed transition temperature. The solid circles refer to the present work after corrections for intermolecular dipolar broadening have been made [15].

quadrupolar glass ordering i.e. a broad distribution of local orientational order parameters. The signal to noise ratios are weak, excluding any quantitative comparison with the predicted spectra and we were unable to observe the triangular line shape for para concentrations below 42 % using the present techniques.

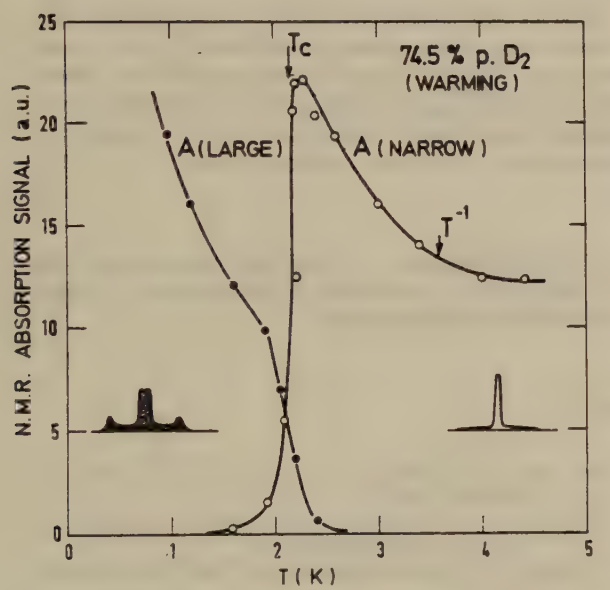


Fig. 4. — Example of the phase transition observed for a $J = 1$ concentration of 74.5 % showing the evolution of the areas of (i) the narrow line shape (disorder) and (ii) the broad line shape (orientational order) as the temperature is raised.

On warming the broad line shapes varied little until a critical temperature was reached where the lines changed rapidly over a narrow temperature interval to the narrow line shapes characteristic of the disordered phase. An example of this phase transition is shown in figure 4. The phase diagram for the transition temperatures $T_c(X)$ as a function of the $J = 1$ concentration X is given in figure 5. The NMR results enable us to divide the phase diagram into three regions : a rotationally disordered phase, a long range orientationally ordered phase and a quadrupolar glass phase. Two different types of transitions are observed : transitions to the disordered phase on warming (from either the long range ordered phase or the glass phase), and transitions to the glass phase from the long range ordered phase by aging at low temperatures. The transitions on warming represented by the solid line in figure 5 occur over a narrow temperature interval and are in reasonably good agreement with those reported elsewhere [16] for $X > 55\,\%$.

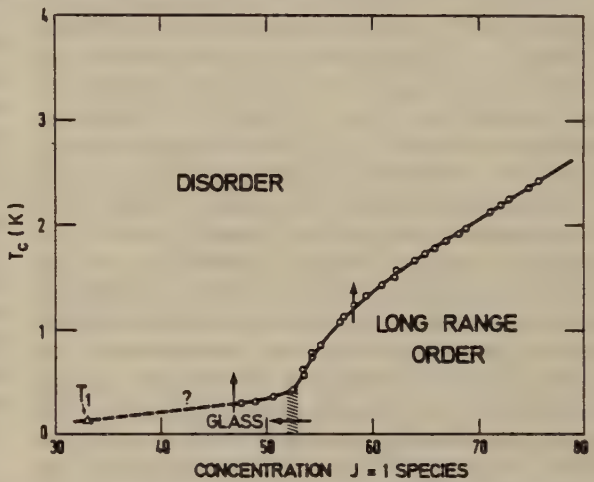


Fig. 5. — Phase diagram for solid deuterium determined from the changes in the NMR spectra on either warming (vertical arrows) or aging (horizontal arrow). The solid circles refer to the transitions on warming. (The transitions on cooling occur at lower temperatures and are not as reproducible as the transitions on warming — this hysteresis diminishes with thermal cycling. The triangle refers to measurements of the relaxation time [9].)

There is a distinct change in the concentration dependence of the critical temperatures $T_c(X)$ for concentrations lower than the critical concentration $X_c \simeq 55\,\%$, and analogous to the observations in solid hydrogen we find

$$T_c^{D_2} \simeq (0.4 \pm 0.1)\, X^{1/2}\,\mathrm{K} \quad \text{for} \quad X < X_c \simeq 55\,\%\,.$$

Although, as a result of signal to noise problems, we have not been able to determine $T_c(X)$ very reliably for $X < X_c$, the values of $T_c^{D_2}$ are significantly smaller than expected in comparison with the values observed for hydrogen [6, 7],

$$T_c^{H_2} = 0.55(X - 0.10)^{1/2}\,\mathrm{K} \quad \text{for} \quad X < X_c \simeq 59\,\%\,.$$

The electrostatic quadrupole-quadrupole interaction constant for deuterium ($\Gamma_D = 1.07$ K) is larger than that for hydrogen ($\Gamma_H = 0.84$ K) and taking the results obtained for hydrogen one would expect transition temperatures

$$T_c^{D_2} \approx (\Gamma_D/\Gamma_H)\, T_c^{H_2} \approx 0.7\, X^{1/2}\ \text{K} > T_c^{H_2}$$

if short range electrostatic quadrupole-quadrupole interactions were alone responsible for ordering in the glass phase.

On the other hand, the critical temperatures for pure orthohydrogen and pure paradeuterium do scale according to the quadrupole interaction constants Γ which is consistent with the view that the long range ordering at high $J = 1$ concentrations is determined almost completely by the quadrupole-quadrupole interactions. Weak long range (R^{-3}) anisotropic interactions due to the coupling of the rotational motion with the phonon system are present but current estimates of the strengths of these interactions are too small to associate the quadrupolar glass ordering with the indirect interactions alone. Harris [13] finds $V_{ind.} \lesssim 0.02$ K while Van Kranendonk and Sears [17] give $V_{ind.} \lesssim 0.09$ K. It is interesting to note however, that $V_{ind.} \propto (M\omega_D^2 R_0^2)^{-1}$ where M is the molecular mass, ω_D the Debye frequency and R_0 the lattice separation [13] and $V_{ind.}^{D_2}/V_{ind.}^{H_2} \simeq 0.78$. This scaling is consistent with the ratios of the transition temperatures observed in D_2 and H_2 for $X < X_c$. Calculations of the indirect interactions are not straightforward and it would be useful to determine the phase diagram at high densities and low temperature to test the nature of the interactions at low concentrations. The transition temperatures at high concentrations due to quadrupolar interactions (R^{-5}) would increase much more rapidly with density than would transition temperatures attributable to the indirect interactions (R^{-3}).

Although we have not been able to observe the $I = 1$ spectrum for $X < 42\,\%$ using CW NMR techniques, measurements of the nuclear spin relaxation times [9] for $X = 33\,\%$ have shown evidence for a rapid freezing of the orientational degrees of freedom at $T = 160 \pm 20$ mK. This point has been included in the phase diagram (Fig. 5) and further measurements of this nature are needed to complete the phase diagram for $X < 42\,\%$.

The transitions from the long range ordered phase to the glass represented by the hatched region in figure 5 have been determined from the evolution of the low temperature line shapes shown in figure 2 as the sample is allowed to age. Although the evolution of the rectangular line shape to the triangular line shape occurs smoothly over a concentration range of approximately 10 % near the critical concentration, the concentration dependence of the frequency separation of the shoulders, $\Delta\nu_{max} = \frac{3}{2}\, d\sigma_{max}$ (Fig. 3) changes much more rapidly at the critical concentration. This is interpreted as a transition from long range order for $X > X_c$ to a quadrupolar glass phase for $X < X_c$. For $X < X_c$ it is impossible to realize an infinite cluster of $J = 1$ molecules whose orientations are correlated according to the four sublattice Pa_3 structure.

3. **Conclusion.** — NMR techniques provide a powerful tool for studying the orientational degrees of freedom in solid deuterium. The NMR spectra are directly related to the orientational order parameters and the NMR line shapes can be used to deduce the distribution of local order parameters for different concentrations of the $J = 1$ species. The preliminary experimental results reported here show that for $J = 1$ concentrations below a critical concentration of approximately 55 %, there is a broad distribution of local order parameters revealing the existence of a hitherto unreported quadrupolar glass phase in solid deuterium. The transitions from the glass phase to the disordered phase occur over a narrow temperature interval and the concentration dependence of the transition temperatures is qualitatively similar to that observed in solid hydrogen.

The present experiments have not permitted the observation of the glass phase for $X < 42\,\%$ and we plan to extend these measurements to lower concentrations using improved CW techniques to obtain better signal to noise ratios and by measuring the nuclear spin lattice relaxation times.

Acknowledgments. — Numerous discussions with A. Abragam, M. Goldman, D. Esteve and C. Urbina are gratefully acknowledged.

References

[1] Silvera, I. F., in *Low Temp. Phys.* LT14, 5 p. 123. Proc. 14th Int. Conf. on Low Temp. Phys., Helsinki, 1975 (North Holland Publishing, Amsterdam).

[2] Meyer, H., Weinhaus, F., Maraviglia, B., *Phys. Rev.* **B 6** (1972) 1112 (and reference therein).

[3] Sullivan, N. S. and Pound, R. V., *Phys. Lett.* **39A** (1972) 23.

[4] Ishimito, H., Nagamine, K. and Kimura, Y., *J. Phys. Soc. Japan* **35** (1973) 300.

[5] Husa, D. L. and Daunt, J. G., *Phys. Lett.* **A 65** (1978) 354.

[6] Vinegar, H. J., Byleckie, J. J. and Pound, R. V., *Phys. Rev.* **B 16** (1977) 3016.

[7] Sullivan, N. S., Devoret, M., Cowan, B. P. and Urbina, C., *Phys. Rev.* **B 17** (1978) 5016.

[8] Hardy, W. N. and Berlinsky, A. J., *Phys. Rev.* **B 8** (1973) 4996.

[9] Sullivan, N. S. and Devoret, M., *J. Physique* **39** (1978) C6-92.

[10] Depatie, D. A. and Mills, R. L., *Rev. Sci. Instr.* **39** (1968) 105.

[11] DEVORET, M., SULLIVAN, N. S. and DESCHAMPS, P. (to be published).
[12] MOTIZUKI, K., *J. Phys. Soc. Japan* **17** (1962) 1192.
[13] HARRIS, A. B., *Phys. Rev.* **B 1** (1970) 1881.
[14] SULLIVAN, N. S., VINEGAR, H. J. and POUND, R. V., *Phys. Rev.* **B 12** (1975) 2596.
[15] PEDRONI, P. L., SCHWEITZER, R. and MEYER, H., *Phys. Rev.* **B 14** (1976) 896.
[16] RAMM, D., MEYER, H. and MILLS, R. M., *Phys. Rev.* **B 1** (1970) 2763.
[17] VAN KRANENDONK, J. and SEARS, V. F., *Can. J. Phys.* **44** (1966) 313.

JOURNAL DE PHYSIQUE *Colloque C6, supplément au n° 8, Tome 39, août 1978, page C6-92*

NUCLEAR SPIN-LATTICE RELAXATION AND EVIDENCE FOR A LOW TEMPERATURE PHASE TRANSITION IN SOLID n-D_2

N.S. Sullivan† and M. Devoret,

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, BP 2, 91190 Gif sur Yvette, France.

Résumé.- Nous avons observé un changement brutal à 170 mK de la dépendance en température des temps de relaxation dans le D_2 solide et nous interprétons ce changement par une transition de phase d'un verre quadrupolaire.

Abstract.- We present new results for the nuclear spin-lattice relaxation times in solide n-D_2 (X(J=1)=0.33) at low temperatures. There is an abrupt change in the temperature dependance of the relaxation times at T ≃ 170 mK and we interpret this in terms of a possible transition to a quadrupolar glass phase.

Recent low temperature N.M.R. experiments on solid H_2 at low ortho hydrogen concentrations /1-5/ have shown evidence for the existence of transitions to a quadrupolar glass phase in which the orientational degrees of freedom of the ortho molecules are frozen at random. We present here preliminary results of a study of the nuclear spin-lattice relaxation times of solid n-D_2 (X(J=1)=0.33) which show an abrupt change in their temperature dependence analogous to the changes observed in solid H_2 for low ortho H_2 concentrations /1/.

The interest in solid H_2 and solid D_2 lies in their quantum crystal aspects. The orbital angular momentum J is a good quantum number and at low temperatures only the lowest J values J = 0 and J = 1 need to be considered. Spin statistics require that we consider two molecular species : ortho H_2(J=1, I=1) and para H_2(J=0, I=0) and para D_2(J=1, I=1) and ortho D_2(J=0, I=0 and I=2). I is the total nuclear spin. At high temperatures the J=1 molecules behave as an assembly of weakly interacting rotators but for temperatures T<3K, the anisotropic intermolecular interactions (principally electrostatic quadrupole-quadrupole) result in a collective orientational ordering of the J=1 molecules. The EQQ interaction of an isolated pair is minimized for a "tee" configuration but it is impossible to realize a 3-D close packed lattice with all the molecules mutually perpendicular. The system is "frustrated"/6/ and for pure ortho H_2 and pure para D_2 the total free energy is minimized when the molecules are aligned parallel to the body diagonals $\hat{z}_\alpha$ of an f.c.c. lattice /7/ (Pa_3 space group). The ordered state is characterized by the order parameters $\langle 3J^2_{z_\alpha} - 2\rangle$. The ground state cannot be accurately described in terms of single particle states $|J_{z_\alpha} = 0\rangle$ and one must use many body quantum crystal techniques in order to account for the zero point fluctuations of the orientations of the molecules.

As the concentration X of the J=1 molecules is reduced, the zero point fluctuations increase/8/, the frustration decreases and the features of the long range orientationally ordered Pa_3 phase are no longer observed below a critical concentration, $X_c(H_2) \simeq 0.55$ /9/ and $X_c(D_2) \simeq 0.59$ /10/. For concentrations $X<X_c$, N.M.R. experiments on solid H_2/2, 4/ have shown that as the temperature is lowered, there is a transition to a quadrupolar glass phase in which the orientational degrees of freedom are frozen locally. The N.M.R. spectra can be interpreted in terms of a broad distribution of local order parameters $\sigma_i = \langle 3J^2_{\zeta_i} - 2\rangle$ where the local axes $\hat{\zeta}_i$ vary at random from one site to another. The spin I quadrupolar glass phase observed in solid H_2 provides an interesting challenge for the spin glass theories.

In order to obtain further experimental evidence and additional information on the quadrupolar glass phases we sought a second example of this phase and we have carried out N.M.R. studies on solid n-D_2. In the ordered phase of solid D_2 at high para concentrations one observes an important narrow central line (2 kHz width) due to the I=2(J=0) spins superimposed on a weaker broad line (75 kHz

† CEA-Saclay, DPh/SPSRM.

width) attributed to the I=1 spins (J=1) /11/ C.W. studies of solid D_2 for X = 0.33 show no evidence of the anticipated broad I=1 spectra at low temperatures (60<T<400 mK) and for this reason we tried to detect possible phase transitions in solid n-D_2 by studying the relaxation times.

The relaxation of the J=1 species is due to the modulation of the nuclear dipole and quadrupole interactions resulting from fluctuations of the molecular orientations. In the disordered phase the relaxation times τ_{1L} /13/ ar short and depend only weakly on the temperature. In the ordered phase at high J=1 concentrations the orientational degrees of freedom are frozen and relaxation results from thermal excitation to excited librationnal states separated from the ground state by an energy gap Δ The relaxation times are strongly temperature dependent $\tau_{1L} \alpha \exp(\Delta/T)$. The phase transitions are thus accompanied by abrupt changes in the temperature dependence of the τ_{1L}. The orientational degrees of freedom are in the also frozen quadrupolar glass phases at low X and dramatic changes in the temperature dependence of the relaxation time in solid H_2 are observed at the transition temperatures /2/.

In solid D_2 the I=2(J=0) spins relax much more slowly than the I=1(J=1) spins /12/ and the observed relaxation of the I=2 spins in the disordered phase /13/ has been interpreted in terms of a cross-relaxation (τ_{12}) with the I=1 spins followed by the spin-lattice coupling of the latter. An abrupt change in the temperature dependence of the τ_{1L} at the transition should then be observable by studying the temperature dependence of the relaxation of the central part of the N.M.R. spectrum.

We have studied the relaxation times of solid n-D_2 for 60<T<500 mK at 25 MHz. A typical recovery from partial saturation is shown in figure 1 where one can identify two distinct relaxation rates τ_s (short) and τ_ℓ (long). At high temperatures $\tau_{1L} < \tau_{12} < \tau_{2L}$, the 2-bath model predicts $\tau_s \simeq \tau_{1L}$ and $\tau_\ell \sim \tau_{12}/\mu$ where $\mu^{-1} = \tau_{12}/\tau_{21} < 5$. At low temperatures one expects that $\tau_{12} < \tau_{1L} < \tau_{2L}$ and therefore $\tau_s \simeq \tau_{12}$ and $\tau_\ell \simeq \tau_{1L}/\mu$. The τ_s and τ_ℓ obtained from these recoveries for several temperatures are shown in fugure 2 and are consistent with this interpretation. There is a dramatic change in the temperature dependence of the relaxation rates at T = 170 mK similar to that observed in solid H_2 /1/.

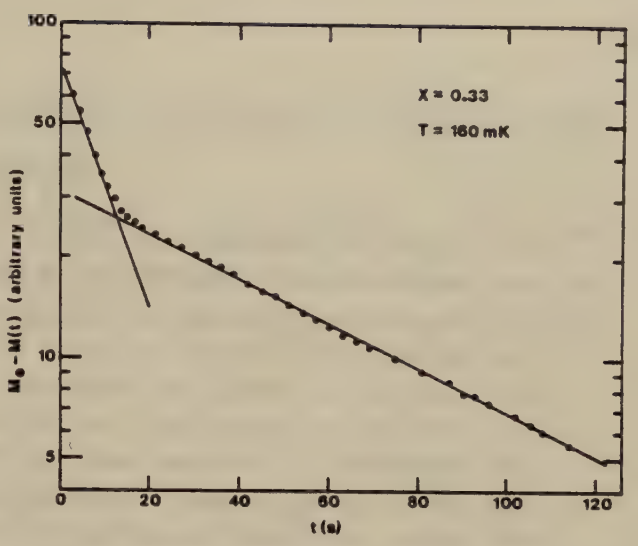


Fig. 1 : Typical recovery of the N.M.R. absorption signal in solid n-D_2 following partial saturation at T = 160 mK.

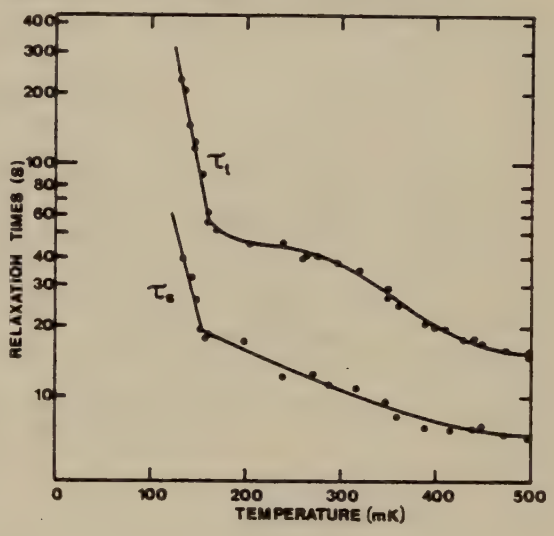


Fig. 2 : Temperature dependence of the long and short relaxation times τ_ℓ and τ_s in solid n-D_2 (X = 0.33) obtained from recoveries from saturation as shown in figure 1.

These results provide indirect evidence for a possible transition to an ordered phase for X=0.33 We plan to extend these studies to higher para concentrations and in particular study the low temperature N.M.R. lineshapes near the critical concentration.

References

/1/ Ishimoto, H., Nagamine K. and Kimura, Y., J. Phys. Soc. Japan 35 (1973) 300
/2/ Sullivan, N.S., J. Physique Lett. 37 (1976) L-209
/3/ Vinegar, H.J., Byleckie, J.J. and Pound, R.V., Phys. Rev. B16 (1977) 3016
/4/ Sullivan, N.S., Devoret, M., Cowan, B.P. and Urbina, C., Phys. Rev. B (April 1978)
/5/ Husa, D.L. and Daunt, J.G., Phys. Lett. (1978) to be published
/6/ Toulouse, G., Commun. Phys. (June 1977)
/7/ Felsteiner, J., Phys. Rev. Lett. 15 (1965) 1025
/8/ Sullivan, N.S., Vinegar, H. and Pound, R.V., Phys. Rev. B12 (1975) 2596
/9/ Jarvis, J.F., Meyer, H. and Ramm, D., Phys. Rev. 178 (1969) 1461
/10/ Ramm,D., Meyer, H. and Mills, R.L., Phys. Rev. B1 (1970) 2763
/11/ Meyer, H., Weinhaus, F., Maraviglia, B. and Mills, R.L., Phys. Rev. B6 (1972) 1112
/12/ Harris, A.B., Phys. Rev. B2 (1970) 3495
/13/ Weinhaus, F., Meyer, H. and Myers, S.M., Phys. Rev. B7 (1973) 2948

5. RELAXATION LONGITUDINALE ET DYNAMIQUE LOCALE DANS LE REGIME DE CONCENTRATION INTERMEDIAIRE

Ainsi que nous l'avons vu précédemment on peut décrire l'hydrogène solide (et le deutérium solide) comme un système constitué par des quadrupoles quantiques J = 1 portant chacun un spin nucléaire I = 1 et dont l'hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_c \qquad (11)$$

($\mathcal{H}_z$: degrés de liberté nucléaires ; $\mathcal{H}_m$: degrés de liberté quadrupolaires ; $\mathcal{H}_c$: couplage noyau-quadrupole)

avec

$$\mathcal{H}_z = \sum_i \omega_0 \, I_{iz}$$

$$\mathcal{H}_m = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{mn} \Gamma_{ijmn} \, \theta_{im} \, \theta_{jn}$$

$$\mathcal{H}_c = \sum_i D \sum_m T^{+}_{im} \, \theta_{im} - \sum_i c \, \vec{I}_i \cdot \vec{J}_i$$

(Nous négligeons l'hamiltonien dipolaire intermoléculaire).
$\mathcal{H}_m$ et $\mathcal{H}_z$ commutent entre eux mais pas avec l'hamiltonien de couplage $\mathcal{H}_c$. L'effet de $\mathcal{H}_c$ est de soumettre chaque spin nucléaire à un "champ" fluctuant dont les fluctuations proviennent du mouvement thermique du quadrupole associé à ce spin. Ces champs fluctuants relaxent l'aimantation nucléaire et de l'étude de la relaxation, on peut accéder à des informations concernant la dynamique des quadrupoles. Le problème général d'établir le lien entre la relaxation nucléaire et la dynamique microscopique dans une situation du type décrit par la formule (1) a été traité par Abragam [A61]. Dans le cas qui nous intéresse ici nous

pouvons écrire le temps de relaxation longitudinal de chaque molécule i* comme [L73] :

$$(12) \qquad T_{1i}^{-1} = \int_0^\infty K(t)\, dt$$

où K(t) est la fonction de corrélation du couple agissant sur les spins nucléaires ("spin-torque correlation function") :

$$(13) \qquad K(t) = \langle [I_{io}, \mathcal{H}_c](t) \cdot [I_{io}, \mathcal{H}_c]^\dagger(0) \rangle_T \quad **$$

I_{io} est l'opérateur normalisé proportionnel à I_{iz}, (voir annexe). Dans (13) l'évolution temporelle des opérateurs provient de l'hamiltonien $\mathcal{H}_o = \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_z$:

$$(14) \qquad A(t) = e^{i\mathcal{H}_o t} A\, e^{-i\mathcal{H}_o t}$$

Les formules (12) et (13) rassemblées ne sont qu'une expression particulière du deuxième théorème fluctuation-dissipation qui relie, dans le cadre de la réponse linéaire, la relaxation d'une grandeur *vers l'équilibre* aux fluctuations de la grandeur conjuguée *à l'équilibre* [K66].

Dans $\mathcal{H}_c$ doivent être pris en compte à la fois l'hamiltonien dipolaire intramoléculaire et l'hamiltonien spin-orbite car bien que ce dernier ne contribue pas à la raie ($\langle \vec{J}_i \rangle_T \approx 0$), il contribue aux fluctuations de "champ" relaxant l'aimantation.

En effectuant les commutateurs (voir relations de commutation des opérateurs du spin I = 1 données en annexe) et en effectuant la moyenne thermique sur les degrés de liberté nucléaire on obtient :

$$(15) \qquad T_{1i}^{-1} = T_{1iD}^{-1} + T_{1ic}^{-1}$$

---

* Les aimantations nucléaires sont en premières approximations découplées d'un site à l'autre et peuvent être considérées comme des variables lentes.

** Cette forme de la fonction de corrélation est valable uniquement pour les temps t tels que $t \gg kT/h$ qui sont effectivement ceux intervenant ici dans les expériences de RMN.

avec, en omettant dorénavant l'indice de molécule i pour plus de clarté,

$$(15') \qquad \boxed{\begin{aligned} T_{1D}^{-1} &= \frac{D^2}{2}\int_0^{\infty} dt \sum_{m=-2}^{m=2} m^2 \langle \theta_m(t)\, \theta_m^{+}(0)\rangle_T\, e^{im\omega_0 t} \\ T_{1C}^{-1} &= \frac{c^2}{2}\int_0^{\infty} dt \sum_{m=-1}^{m=1} m^2 \langle J_m(t)\, J_m^{+}(0)\rangle_T\, e^{im\omega_0 t} \end{aligned}}$$

A ce stade, nous avons réussi à exprimer la relaxation longitudinale uniquement à partir des fonctions de corrélation des degrés de libertés quadrupolaires. Ainsi, le changement observé dans l'évolution avec la température de la relaxation nucléaire du deutérium (voir article III) indique un changement de la dynamique des quadrupoles que l'on peut interpréter comme résultant d'un gel vitreux.

Pour aller plus loin dans la prévision théorique des T_1, il faut évaluer les densités spectrales suivantes [A61], transformées de Fourier des fonctions de corrélation :

$$(16) \qquad \begin{aligned} \mathcal{J}_{2m}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt \,\langle \theta_m(t)\, \theta_m^{+}(0)\rangle_T\, e^{i\omega t} \\ \mathcal{J}_{1m}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt \,\langle J_m(t)\, J_m^{+}(0)\rangle_T\, e^{i\omega t} \end{aligned}$$

à partir desquelles on peut exprimer T_1 :

$$(17) \qquad T_1^{-1} = \frac{D^2}{2}\left[\mathcal{J}_{21}(\omega_0) + 4\mathcal{J}_{22}(2\omega_0)\right] + \frac{c^2}{2}\mathcal{J}_{11}(\omega_0)$$

ω_o étant la fréquence de Larmor telle que $\hbar\omega_o \ll kT$.

Le calcul ab initio de ces densités spectrales n'est possible qu'à haute température ($T \gg \Gamma$) [H70b] ou bien à basses températures ($T < \Gamma$) pour des concentrations X voisines de l'unité dans la phase d'ordre à longue portée [H70b][HB73].

A haute température, la collectivité est faible, chaque quadrupole est pratiquement libre et on peut traiter les corrélations de façon perturbative. Harris [H70b] suppose une forme gaussienne pour les densités spectrales ci-dessus et ajuste ses moments à partir du développement aux temps courts des fonctions de corrélation. La théorie reste relativement directe puisque ce comportement aux temps courts ne fait intervenir que l'évaluations des corrélations à un petit nombre de particules.

Dans la phase ordonnée à longue portée, la connaissance de la nature des excitations (librons) et de leur densité d'état permet aussi de calculer les densités spectrales. Cette fois-ci ce sont les excitations que l'on suppose pratiquement indépendantes. Le processus élémentaire qui contribue principalement à la densité spectrale est la diffusion Raman des librons par les spins nucléaires. Il peut être exprimé en fonction de la densité d'état et on arrive à [HB73] :

$$(18) \qquad T_1^{-1} = \left[\left(\frac{c^2}{6} + \frac{5D^2}{8} \right) - \left(\frac{c^2}{6} + \frac{D^2}{8} \right) P_2(\cos\gamma) \right] I$$

c et D étant exprimé en radian/s et I, exprimé en s/radian, valant

$$(19) \qquad I = \int dE \; \rho^2(E) \, n(E)$$

$\rho(E)$ étant la densité d'état des librons et n(E) le facteur de population des bosons :

$$(20) \qquad n(E) = \left(e^{\beta E} - 1 \right)^{-1}$$

γ est l'angle que fait la quadrupolarisation d'équilibre de la molécule avec le champ magnétique extérieur H_o (cette quadrupolarisation est axiale dans la phase pa3). Ainsi Hardy et Berlinsky [HB73] prévoient inhomogénéité

du temps de relaxation longitudinal, T_1 n'était pas le même suivant la position de la molécule dans le spectre, position reliée directement suivant la formule (6) à $P_2(\cos\gamma)$. Cette dépendance de T_1 en fonction de la position dans le spectre n'a pas été observée expérimentalement, vraisemblablement à cause de l'homogénéisation de la température de spin provoquée par les termes flip-flops de l'hamiltonien dipolaire intermoléculaire qui a été négligé dans cette analyse. Néanmoins l'ordre de grandeur de T_1 observé est en accord avec la théorie.

Dans le régime correspondant au verre quadrupolaire, on ne connait pas la densité d'état des excitations et encore moins leur nature. On ignore donc quels processus microscopiques font relaxer l'aimantation nucléaire. On peut néanmoins se poser la question suivante : est-il possible d'appliquer l'approche phénoménologique de Bloembergen, Purcell and Pound [BPP48] et de tirer des mesures de T_1 un temps de corrélation des fluctuations orientationnelles en supposant que les fonctions de corrélation sont exponentielles ? En fait, une grande prudence s'impose. En effet, l'apparition à basse température de quadrupolarisations importantes signifie que les fonctions de corrélation ne tendent pas vers zéro pour $t \to \infty$. On peut faire l'hypothèse d'un découplage aux temps longs de ces fonctions de corrélation et poser :

$$(21) \qquad \lim_{t\to\infty} \langle \theta_m(t)\, \theta_m^+(0) \rangle_T = \langle \theta_m \rangle_T^2$$

En d'autres termes, du fait que les degrés de liberté quadrupolaires sont partiellement gelés, la modulation de l'hamiltonien $\mathcal{H}_c$ n'est pas complète comme à haute température. Il est possible d'évaluer quantitativement l'amplitude de modulation $\langle\theta_m^2\rangle_T - \langle\theta_m\rangle_T^2$ (ou $\langle J_m^2\rangle_T - \langle J_m\rangle_T^2$) car la valeur à l'origine $\langle\theta_m^2\rangle_T$ de la fonction de corrélation s'exprime, à l'intérieur de la multiplicité $J = 1$, en fonction des $\langle\theta_m\rangle_T$ et, par là, en fonction de la quadrupolarisation locale.

En utilisant le repère local défini dans l'article I et les propriétés de rotations des opérateurs θ_m, on peut donner l'expression

suivante du temps de relaxation d'une molécule :

$$(22)\quad T_1^{-1} = \frac{D^2}{12}\Big\{ (1-x)(1+2x)\Big[\frac{2}{3}(1+y-2y^2)\,j_{20}(\omega_0) + \frac{4}{3}(1-2y+y^2)\,j_{22}(2\omega_0)\Big]$$

$$+ \Big(1+\frac{x}{2}\Big)\Big[\frac{2}{9}(2-y+8y^2)\,j_{21}(\omega_0) + \frac{4}{9}(8-4y+4y^2)\,j_{21}(2\omega_0)\Big]$$

$$+ (1-x)\Big[\frac{4}{9}(2-y+y^2)\,j_{22}(\omega_0) + \frac{4}{9}(7+10y+y^2)\,j_{20}(2\omega_0)\Big]$$

$$+ \frac{c^2}{9}\Big\{ (1-x)(1+2y)\,j_{10}(\omega_0) + 2(2+x)(1-y)\,j_{11}(\omega_0)\Big\}$$

où x est la quadrupolarisation locale qui est supposée axiale et $y = \frac{1}{x} P_2(\cos\gamma)$, γ étant l'angle entre le champ magnétique et l'axe local $\hat{\zeta}$. Les densités spectrales $j_{\ell m}(\omega)$ sont normalisées et font intervenir les opérateurs irréductibles de la multiplicité J = 1 dans le repère local*. Par exemple pour $\ell = 2$:

$$(23)\quad j_{2m}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\; e^{i\omega t}\, \frac{\langle \tilde{\vartheta}_m(t)\, \tilde{\vartheta}_m^{+}(0)\rangle_T}{\langle \tilde{\vartheta}_m\, \tilde{\vartheta}_m^{+}\rangle_T}$$

avec

$$\tilde{\vartheta}_m = \vartheta_m - \langle \vartheta_m \rangle$$

La signification de la formule (22) est que, même en faisant l'hypothèse d'une uniformité d'un site à l'autre des temps caractéristiques de la dynamique locale, l'aimantation nucléaire relaxe de façon inhomogène. Cette inhomogénéité est due en partie à la distribution des

---

*Il est possible de négliger les corrélations telles que $\langle \vartheta_m(t)\,\vartheta_n(0)\rangle$ avec $m \neq n$ [ME75].

angles γ mais aussi et surtout à la distribution des quadrupolarisations locales x qui varient entre 0 et 1 dans le régime du verre quadrupolaire. En supposant que le temps d'homogénéisation de la température de spin est supérieur au temps de relaxation nucléaire moyen (hypothèse plus raisonnable dans ce cas que dans celui de Hardy et Berlinsky car à température égale, le temps de relaxation nucléaire est d'autant plus court que la concentration est basse [SP72]), on peut expliquer les résultats récents de Washburn et al [WYH82]. Ces auteurs trouvent dans le régime de concentration intermédiaire une dépendance du T_1 vis à vis de la position dans la raie, les extrémités de la raie relaxant le plus lentement. L'analyse conduisant à la formule (22) peut se résumer par l'explication qualitative suivante : les extrémités de la raie, dans le régime de concentration intermédiaire, correspondent aux molécules les plus quadrupolarisées. L'amplitude de leurs fluctuations orientationnelles est donc réduite par rapport à celle des molécules qui sont peu quadrupolarisées et qui contribuent à la partie centrale du spectre RMN. Toutes choses égales par ailleurs, ce sont les molécules dont l'amplitude des fluctuations orientationnelles est la plus importante qui relaxeront le plus rapidement.

P A R T I E E

JUSTIFICATION THEORIQUE DE L'EXISTENCE D'UN VERRE QUADRUPOLAIRE

JUSTIFICATION THEORIQUE DE L'EXISTENCE D'UN VERRE QUADRUPOLAIRE

Ainsi que nous l'avons vu dans les chapitres précédents, le domaine d'existence du verre quadrupolaire dans le diagramme de phase (T,X) se situe expérimentalement en-dessous de $X \leq 0.55$ et $T \leq 300$ mK*. Dans cette partie, nous justifions théoriquement l'existence de ce domaine dans le diagramme de phase.

1. EXISTENCE D'UNE CONCENTRATION CRITIQUE POUR L'ORDRE A LONGUE PORTEE

Les théories qui prévoient la température de transition de l'ordre orientationnel à longue portée pour les concentrations $X < 1$ traitent le désordre d'une façon moyenne du style "effective medium theory" [A79]. Elles ne tiennent pas compte des fluctuations à longue portée de connectivité du réseau, qui seules expliquent correctement l'existence d'un seuil pour l'existence de l'ordre à longue portée dans les systèmes ferromagnétiques dilués. La théorie de la percolation traite de façon exacte ces fluctuations mais elle ne semble pas s'appliquer au problème de l'ordre orientationnel puisque la concentration de percolation sur le réseau fcc ($X = 0.19$) est nettement inférieure au seuil observé ($X = 0.55$). La prise en compte des interactions entre $2^{ème}$ voisins accroît encore l'écart entre ces deux valeurs . Nous montrons dans l'article suivant que la théorie de la percolation ne peut s'appliquer à la prévision d'un ordre à longue portée qui résulte d'un compromis énergétique. Ainsi le concept de percolation doit être remplacé pour les systèmes frustrés par un concept plus général.

Le problème des systèmes dilués de quadrupoles étant très complexe, nous remplaçons l'hamiltonien quadrupolaire par un hamiltonien plus simple mais reproduisant néanmoins la structure ordonnée à longue portée et sa dégénérescence. Dans le cadre de cet hamiltonien il est possible de *démontrer* l'existence pour l'ordre à longue portée d'une concentration *critique*, supérieure à la concentration de percolation. Ce résultat implique donc l'existence d'un régime de concentration intermédiaire où il y a un amas infini de particules en interaction sans ordre à longue portée. Nous avons appelé ce phénomène percoloration car il concerne l'apparition

---

* Soit respectivement nettement au-dessus de la concentration de percolation et nettement en-dessous de l'énergie caractéristique d'une paire de quadrupoles.

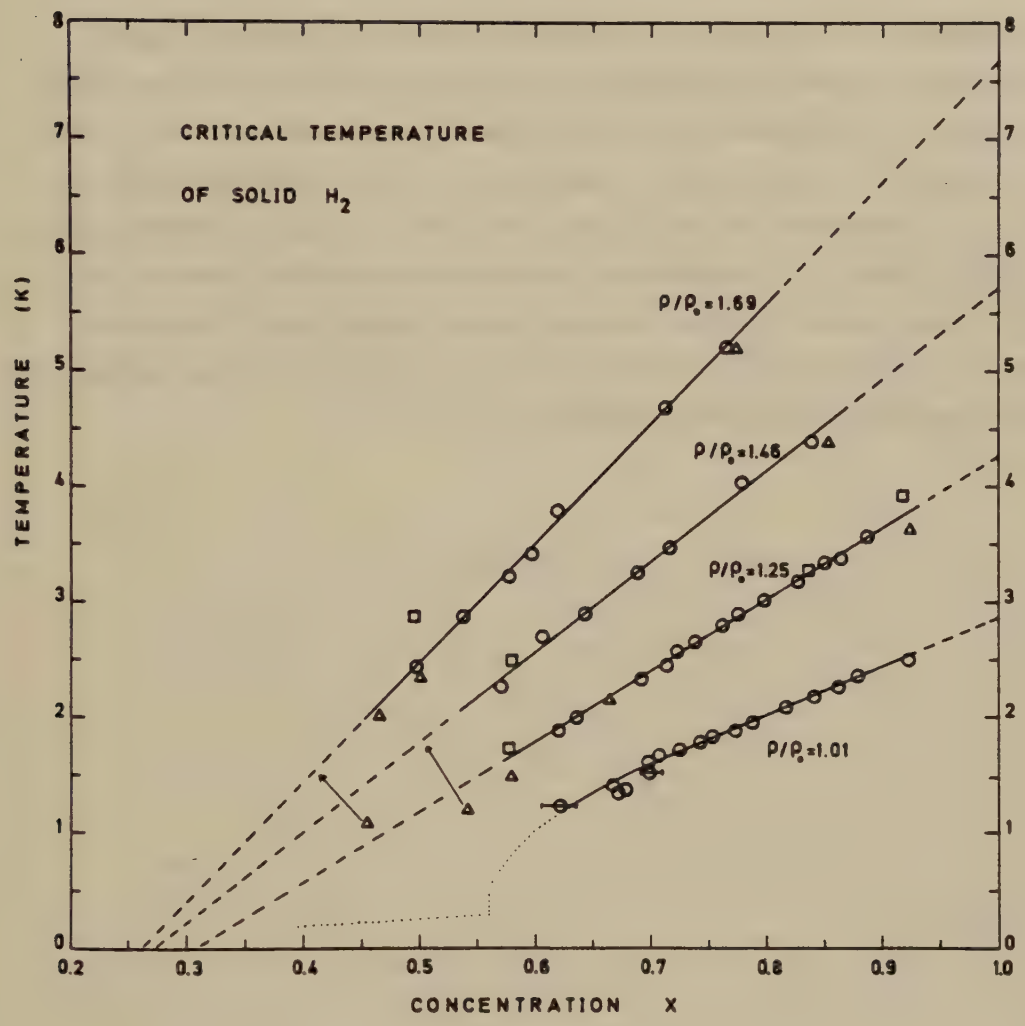


Figure E1 : Diagramme de phase de l'hydrogène solide en fonction de la densité. D'après Silvera et Jochemsen [SJ79].

d'un amas infini caractérisé non pas seulement par l'existence d'une chaîne infinie de liens comme dans la percolation classique mais par la présence simultanée de plusieurs chaînes infinies entretenant entre elles des relations de "phase" non locales.

Nous pensons que cet effet se retrouve dans ses grandes lignes, dans les systèmes dilués de quadrupoles. On peut objecter que les résultats de Silvera et Jochemsen [SJ79] concernant la dépendance de la température critique en fonction de la densité du solide indiquent que le phénomène de la concentration critique n'est pas d'origine purement géométrique (voir figure E1). Néanmoins leurs résultats sont limités aux températures supérieures à 1K et restent compatibles avec l'existence d'un régime de concentration intermédiaire qui est le résultat principal de l'étude du modèle de la percoloration.

ARTICLE IV

J. Phys. C: Solid St. Phys., 13 (1980) 2257–68. Printed in Great Britain

The colouring problem on a randomly occupied lattice: existence of a critical concentration for long-range order

M Devoret
DPh-G/PSRM, CEN Saclay, BP no 2, 91190 Gif sur Yvette, France

Received 11 October 1979

Abstract. The problem of completely frustrated spin systems with occupancy disorder—an example of which is the orientational problem in solid hydrogen—can be approached at $T = 0$ through the simpler problem of colouring a randomly occupied lattice. Within the framework of this colour model, it can be proved that there exists a critical concentration of filled sites below which long-range order disappears. A numerical estimate of this critical colouring concentration in the triangular lattice is $p_{cc} = 0{\cdot}72 \pm 0{\cdot}03$. This model termed 'percolouration' is applicable to the prediction of the existence of a critical concentration for long-range order in a random array of quadrupoles such as solid hydrogen.

1. Introduction

This publication deals with a problem half way between the four-colour problem on a map (Saaty and Kainen 1977) and the percolation problem (see reviews by Shante and Kirkpatrick 1971, Essam 1972 and Stauffer 1979); it can be stated as follows: 'colour the filled sites of a randomly occupied lattice with a minimum number of colours so that two adjacent sites must be coloured differently. Under what conditions will the pattern of colours display long-range order?' To make the problem more explicit, the simplest case will be considered, namely the triangular lattice. When all sites of this lattice are filled, it is found by simple inspection that apart from some trivial degeneracy brought about by global permutations of the colours, there exists only one solution involving three colours (figure 1). The important feature of this solution is that it exhibits long-range order: the pattern of colours is periodic. When the dilution of the lattice starts, i.e. the probability for a site to be empty is small, long-range order in the pattern of colours persists in such a way that two filled sites infinitely far apart are coloured on the average in a correlated fashion. Some minor disorder in the occupancy of the lattice is insufficient to make the long-range order of the colour pattern disappear. The question answered in this article is: 'does there exist a concentration below which two sites infinitely remote can be coloured independently? As proved in § 3 such a concentration threshold exists and is greater than the percolation threshold. At this critical colouring transition, the occupancy disorder of the lattice is suddenly reflected in the disorder of the colour pattern.

The concept of percolation associated with site colouring has already been considered by Zallen (1977) who has generalised 'black and white' percolation (black = vacant, white = occupied) to 'polychromatic' percolation, in which more than two species of sites can percolate simultaneously. In this publication, in contrast to Zallen's work, the sites are not coloured independently of one another.

0022-3719/80/122257+12 $01.50 © 1980 The Institute of Physics

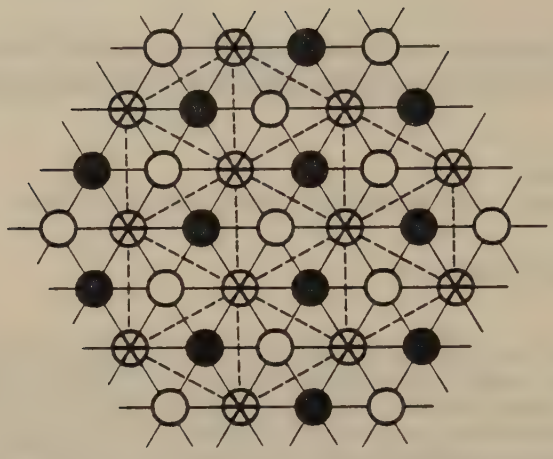


Figure 1. Pattern obtained by colouring the triangular lattice with three colours in such a way that two adjacent sites have different colours. The lattice is decomposed into three sublattices (called $\sqrt{3}$-sublattices) each of which bears a different colour. The broken lines represent one of these sublattices.

2. The colouring problem is related to frustrated systems

The present study of the colouring problem was motivated by an investigation of the case of completely frustrated spin systems with occupancy disorder, and, more precisely, classical spins with more than one component (for the definition of frustration see Toulouse 1977). The simplest example of the systems to be considered is the antiferromagnetic XY model on a triangular lattice whose sites are occupied at random by the planar spins with probability p. When the temperature $T = 0$ and $p = 1$, the spins adopt a configuration resulting from the property of the model that every triangular plaquette is frustrated (complete frustration): a given spin makes an angle of $\pm 2\pi/3$ with its neighbours (figure 2). When $p < 1$ some spins will take advantage of local disorder and will seek a better configuration so as to minimise their bond energies at the expense of overall translational symmetry. One might expect that at $T = 0$, when p decreases, the long-range order will eventually disappear and the spins will adopt a spin-glass-like configuration (see review on spin glasses by Binder 1979). A situation of this type is encountered in the ortho–para alloys of solid hydrogen (Sullivan *et al* 1978), which at $T \leqslant 3$ K and for ortho-hydrogen concentrations greater than 55 % behave, to within a good approximation, as a collection of spins 1 distributed at random on the sites of a face-centred cubic (FCC) lattice. These spins interact through the quadrupolar interaction, which is short ranged and anisotropic. Only nearest-neighbour couplings need to be taken into account in the first approximation. The ground-state configuration for this spin system, when $p = 1$, is a three-dimensional generalisation of the configuration shown in figure 2: each molecule adopts one of four distinct orientations that are parallel to the body diagonals of a cube (see § 4). Molecules pointing in the same direction belong to one of the four cubic sublattices of the FCC lattice (Hardy *et al* 1975). As in the antiferromagnetic XY model, this configuration results from the impossibility of minimising simultaneously all the bond energies.

The problem of finding the ground-state configuration of a completely frustrated spin system for general $p < 1$ is hard to resolve and it is advantageous to simplify the

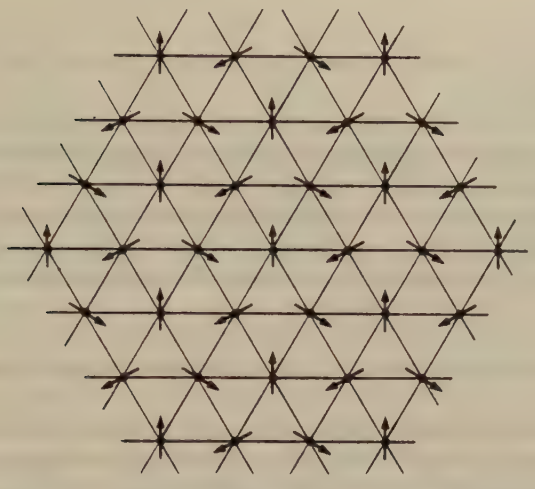


Figure 2. Ground-state configuration of the antiferromagnetic XY model on a triangular lattice. The pattern of orientations of the spin corresponds to the pattern of colours of figure 1.

problem by assuming that the spins take only a finite number of orientations, referred in what follows as colours. As results from the frustration present in the original problem, two colours on neighbouring sites must be different and cannot be deduced from each other without ambiguity. Moreover, the number of colours is chosen to equal the number of sublattices in the original problem. The approximation is only valid, of course, when these sublattices are all equivalent. In the examples considered, the number of colours is the minimum compatible with the neighbouring colours avoidance law: the greater the number of orientations and corresponding sublattices, the higher the minimum energy of a pair of neighbouring spins.

We thus replace the Hamiltonian of the original problem by the following one:

$$\mathcal{H} = \sum_{<ij>} J\delta(s_i, s_j) \qquad J > 0 \tag{1}$$

where i, j are site indices, $\langle ij \rangle$ is a pair of neighbouring occupied sites, s_i the colour (state) of site i, J an energy scale factor and δ a function that takes the values 0 or 1. This function is 1 of course when $s_i = s_j$ and also 1 for other pairs of colours that would give a higher energy than the pair energy at $p = 1$ in a configuration minimising the original Hamiltonian. In the case of the antiferromagnetic XY model on the triangular lattice, the aforementioned complication does not occur and the function δ is simply a Kronecker delta ($\delta_{l,m} = 1$ if $l = m$, 0 otherwise) and (1) is the three-state antiferromagnetic Potts model Hamiltonian (Potts 1952) on a randomly occupied triangular lattice.

Hamiltonian (1) is sufficiently simple as to render the $p < 1$ problem at $T = 0$ tractable. The approach is valid, of course, if during the dilution process, the orientations of the spins stay in the vicinity of a $p = 1$ orientation, i.e. the colours conserve their meaning. Nevertheless, it is plausible that if the colour model (Hamiltonian 1) loses long-range order, the original system, in which the disorder seems greater at equal concentration, should lose it too.

Although the lowering of the ground-state energy with dilution, and other energy effects, cannot be predicted in the colour model, it can nevertheless describe qualitatively

the onset of new minimal energy configurations as a function of dilution. The Hamiltonian (1) is not frustrated in the sense originally given by Toulouse (1977), but it does, however, carry an important feature of frustration: the possibility for small clusters of spins to have a large number of minimal energy configurations, which cannot be deduced from one another by some global symmetry operation affecting simultaneously all the spins.

3. Existence of a critical colouring concentration for the triangular lattice

The colouring problem is closely related to percolation theory since both problems deal with a randomly occupied lattice. It must be recalled that, for a given lattice, there exists a concentration (a probability) threshold for the filled sites, called the percolation threshold, above which an infinite cluster of sites appears such that two points infinitely remote have a finite probability of being connected by a chain of neighbouring sites (Essam 1972). Below the threshold, however, only finite clusters exist and the lattice cannot display 'long distance' connectivity. It is clear that below the percolation threshold the colouring problem has always non-periodic solutions because two disjoint clusters can be coloured independently. The colouring problem is only non-trivial above the percolation threshold, and in what follows the colouring of the infinite cluster in the percolation regime will only be considered. Let p_T the concentration threshold for the triangular lattice ($p_T = \frac{1}{2}$, Essam 1972). Here are some definitions which will be necessary to handle the colouring problem:

(i) *a periodic pattern of colour*: the fully occupied triangular lattice can be decomposed into three sublattices called $\sqrt{3}$-*sublattices* because their lattice spacing is $\sqrt{3}$ if the original one is unity (see figure 1). Two *congruent* points are two points that belong to the same

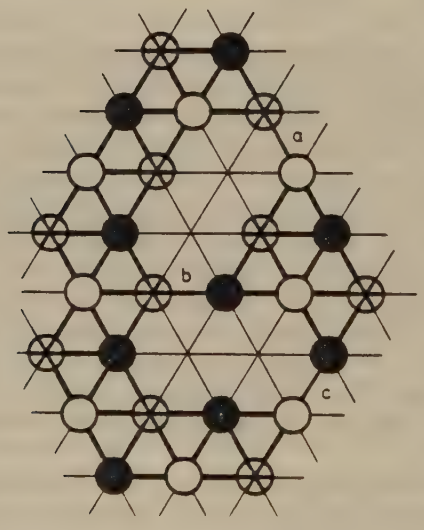


Figure 3. This cluster exemplifies a colour periodic but not triangular cluster. It consists of two triangular clusters connected by three bonds (a, b and c). The colour periodicity of this cluster is ensured by the relations between the bonds a, b and c: (1) each of these bonds connects a different pair of sublattices; (2) their orientations are not all parallel.

$\sqrt{3}$-sublattice. A finite cluster on the randomly occupied lattice will be said to be coloured in a *periodic* fashion if any two congruent points have the same colour.

(ii) *a triangular cluster:* in short a cluster that contains only adjacent triangles. More precisely: (1) a triangle is *occupied* if an only if all its three sites are occupied; (2) a triangular cluster is a set of occupied triangles such that any two members of the set are connected by a chain of neighbouring triangles linked by a common edge. Obviously, a triangular cluster can be coloured only periodically: once a single triangle of the cluster has been coloured, the colour of its neighbours are determined, and step by step, by repeating the procedure, the entire triangular cluster is unambiguously coloured.

(iii) *colour-periodic clusters:* since all clusters can be coloured periodically (they can always be embedded in a triangular cluster) what really matters is the property for a cluster to be *only* colourable in a periodic fashion. We will call this property *colour-periodicity.* It is important to realise that although triangular clusters are colour-periodic, all colour-periodic clusters (CP clusters in the following) are not triangular as shown in figure 3. The ordinary clusters of percolation theory will now be referred as *ordinary clusters.*

(iv) *critical colouring concentration:* concentration threshold for the appearance of an infinite colour-periodic cluster. When there are only finite CP clusters, it is always possible to colour two sites infinetely remote independently. When there is an infinite CP cluster two sites infinetely remote have a finite probabilty of belonging together to this cluster and their colours will be correlated.

We will now prove the existence of a critical colouring concentration p_{cc} by showing that an infinite colour-periodic cluster is present above a concentration p_a and absent below a concentration p_b.

(1) $P_b = P_{sq} = 0{\cdot}593$ = critical site percolation concentration for the square lattice (Gaunt *et al* 1976). The triangular lattice 'contains' the square lattice (Fisher 1961, see figure 4) and $p_T = \frac{1}{2} < p_{sq}$. When the concentration of sites is above p_T and below p_{sq}, an

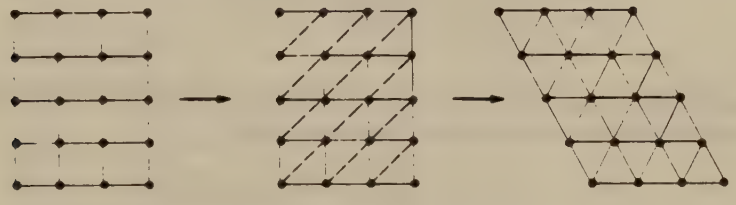


Figure 4. The triangular lattice is contained in the square lattice: it can be constructed by adjunction of a diagonal bond in each square.

infinite cluster is present on the triangular lattice, but this cluster can be decomposed into finite clusters on the square lattice (figure 5). These finite clusters are connected among themselves by the 'diagonal' bonds that were added to the square lattice to transform it into a triangular one. The existence of a path that cuts the infinite cluster into two parts by crossing only parallel bonds will ensure that no infinite CP cluster exists as shown below.

Denoting the semi-infinite parts by LEFT and RIGHT, we can establish the following

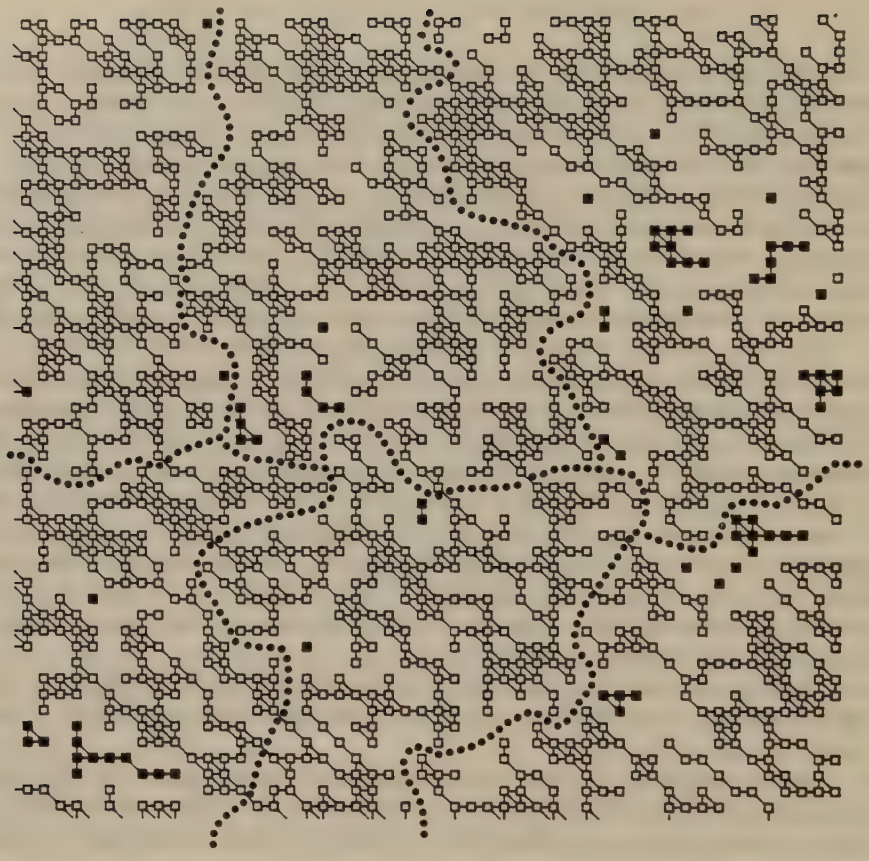


Figure 5. A 50 × 50 site sample (torus topology) with an occupancy probability of 0·54. Only occupied sites have been represented. All the white sites belong to the infinite cluster. This infinite cluster can be broken down to finite clusters linked by parallel bonds. The dotted lines show some of the boundaries.

table which gives the colour of two adjacent sites located on each side of the boundary when the whole lattice is periodically coloured

LEFT	RIGHT
A	C
B	A
C	B

Such a simple table exists only because the boundary crosses only one type of bond. It can now be realised that if one cyclically permutes the colours on the RIGHT column one step down (and accordingly, on the RIGHT part of the lattice) there will be no violation of the colouring law anywhere on the lattice. In this new configuration, two congruent sites will not necessarily be coloured the same way. When $p_T < p < p_{sq}$, any infinite

cluster is spoiled with probability one by the boundary described above and cannot contain an infinite CP cluster.

(2) p_a = critical concentration for the percolation of triangular clusters. In Appendix 1 we show how the problem of percolation of triangular clusters and the problem of site percolation in the triangular lattice with adjunction of next-nearest and next-next-nearest neighbour bonds form a 'matched pair' in the sense given by Essam (1972). If we call p_{T3}(= 0·225, Domb and Dalton 1966) the critical concentration for the latter problem, then $p_a = 1 - p_{T3} = 0{\cdot}775$. In the interval $p_b \leqslant p \leqslant p_a$, an infinite CP cluster must thus appear. It is a natural hypothesis that at the concentration threshold, a *single* infinite CP cluster will appear and we may therefore call the threshold p_{cc} the critical colouring concentration for the triangular lattice.

$$0{\cdot}593 \leqslant p_{cc} \leqslant 0{\cdot}775.$$

Note that we could also have used $p_a = p_H^{1/3} = 0{\cdot}89$ ($p_H = 0{\cdot}70$ = critical site percolation concentration on the hexagonal lattice, Domb and Dalton 1966) which is the critical concentration for the existence of an infinite cluster of occupied triangles ($\neq$ infinite triangular cluster). The triangles form cells which are on an hexagonal lattice (see figure 6). Although $p_H^{1/3}$ is a less stringent bound on p_{cc} than $1 - p_{T3}$, the method by which it is found does not rely on the planarity of the lattice and can be generalised to higher dimensions.

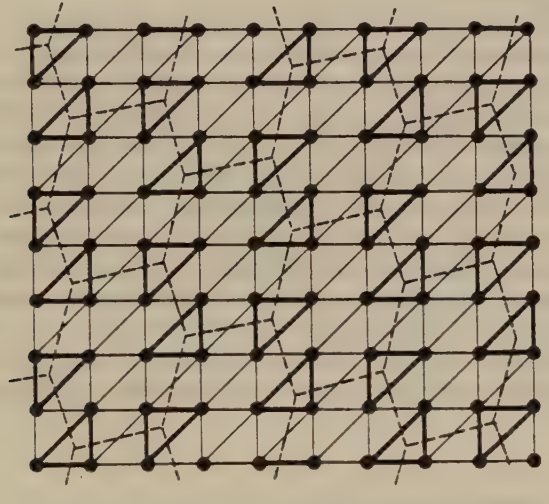


Figure 6. Percolation of coloured triangles. Triangles form units that are on a hexagonal lattice. Two triangles are considered as neighbours if the colour pattern of one determines the colour pattern of the other.

A numerical estimate of $p_{cc} = 0{\cdot}72 \pm 0{\cdot}03$ was obtained by performing Monte Carlo simulations on a HP9825 desk computer. 100 × 100 site samples were generated by the computer and in each of them, the largest CP cluster was searched graphically. This search cannot be easily automated on a small computer because the critical concentration region where an infinite CP cluster appears is dominated by the presence of large CP clusters that are *not* triangular clusters. These clusters may be termed 'global' CP clusters because in these clusters the obstruction of the free colouring of a site is global instead of

being purely local as in the triangular clusters (an example of a global colour-periodic cluster is given in figure 3). A cluster made out of two triangular clusters will be a CP cluster if there is a minimum of three bonds connecting these two clusters and if these bonds cooperate in carrying sufficient information: they cannot be all parallel and each must connect a different pair of $\sqrt{3}$-sublattice points (see figure 3). Hence, an algorithm that would decide whether a given set of neighbouring triangular clusters forms a global CP cluster has to be aware of the entire set. Global CP clusters, like the 'backbone' clusters introduced by Kirkpatrick (1978) in the discussion of the conductivity of random networks are intrinsically distinct from ordinary clusters and the growth of such infinite clusters is different from the growth of infinite ordinary clusters. An infinite ordinary cluster, however, always contains a backbone cluster and the concentration threshold for conductivity coincides with the concentration threshold for percolation. This is not so in the colouring problem and we will refer to the onset of the infinite global CP cluster as 'percolouration' (the percolation of a colour pattern) to distinguish it from ordinary percolation.

4. Generalisations

The colouring problem on a triangular lattice is a particular example of the general problem which can be formulated on any lattice (the word lattice is used here with its general meaning of an infinite graph that is invariant under a discrete group of translations). However, all lattices do not display a long-range order similar to that of the triangular lattice. Some lattices can be coloured with only two colours. This is the case of the square, cubic and hypercubic lattices among others. In those lattices CP clusters become identical to ordinary clusters. The critical colouring concentration coincides with the percolation concentration. To avoid this, the problem is restricted to lattices that do not have the property that all closed paths contain an even number of sites. Consequently, a minimum of three colours is needed to colour these lattices. This restriction, however, is insufficient to ensure that the lattice will display long-range order even at $p = 1$. A counter example is the FCC lattice for which a minimum of four colours is needed because of the presence of tetrahedra in the elementary cell. As shown in Appendix 2, this lattice cannot display

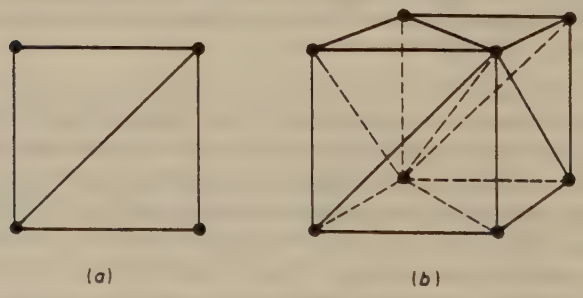


Figure 7. (*a*) Two two-simplexes (triangles) are combined to form the unit cell that generates the triangular lattice in which the three-colour problem can be implanted.

(*b*) Six (= 3!) three-simplexes (tetrahedron) are combined to form the unit cell that generates the lattice in which the four-colour problem can be implanted.

long-range order in the usual sense although it still has a null entropy in the thermodynamic limit. The straightforward generalisations of the colouring problem on the triangular lattice to more than two dimensions is obtained on lattices generated from unit cells formed by partitioning a d-dimensional hypercube into $d!$ d-simplexes (Grünbaum 1967) (see figure 7). The line of argument developed in § 3 can be applied to these lattices to prove that there also exists a critical colouring probability for every $d > 2$. The FCC lattice can nevertheless display long-range order when the colouring laws are modified in such a way as to reduce the degeneracy of allowed colour configurations for a pair of nearest-neighbour sites. In the treatment of an array of quadrupoles such as solid hydrogen, this modification is natural since the bond energy for quadrupoles depends not only on their mutual orientations but also on their relative orientations to the bond direction. The FCC lattice can be considered as being formed of tetrahedra and each bond of the lattice is parallel to one of the six bonds of one representative of the tetrahedra. By labelling the vertices of this tetrahedron with the set of indices $\{1, 2, 3, 4\}$, a bond can thus be represented by a non-ordered pair of indices (figure 8). The four orientations of the ground-state configuration of quadrupoles in the FCC lattice (Pa_3 structure) are parallel to the body diagonals of the cube in which the unit tetrahedron is inscribed (figure 8).

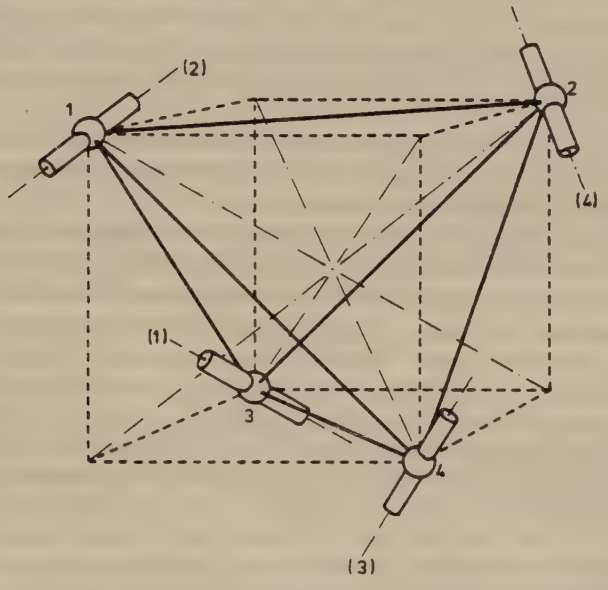


Figure 8. The Pa_3 structure. Only the four sites of the unit cell have been represented. These sites form the vertices of a tetrahedron. The four possible orientations of the quadrupoles at each site are the directions of the body diagonals (1), (2), (3) and (4) named after the site they intersect. Not all pairs of orientations are allowed for a bond: one and only one orientation must be perpendicular to the bond direction. There are eight allowed configurations of orientations for the tetrahedron but only one has been represented in this figure.

These four diagonals are labelled according to the vertex of the tetrahedron which they intersect. With these conventions the function $\delta(s_i, s_j)$ of § 1, which corresponds to the FCC lattice whose sites are occupied by spins interacting through their quadrupole moments,

can be written:

$$\delta(s_i, s_j) = 1 \qquad \text{if} \quad \begin{cases} s_i = s_j \\ \text{or } \{s_i, s_j\} = \{a, b\} \\ \text{or } \{s_i, s_j\} = \overline{\{a, b\}} \end{cases}$$

$$= 0 \qquad \text{otherwise}$$

where $\{a,b\}$ denotes the orientation of the bond $\langle ij \rangle$, $\overline{\{a,b\}}$ is the complementary pair of $\{a, b\}$ (example: $\overline{\{1, 2\}} = \{3, 4\}$). In this way the allowed configurations of orientations for a bond are such that one of the orientations is always perpendicular to the bond direction.

With this new colouring law, a tetrahedron can be coloured in eight different ways instead of 24 when all pairs of different colours are allowed at each bond. Two tetrahedra that have a common edge are now completely interdependent and once a single tetrahedron is coloured, the pattern of the whole $p = 1$ lattice is unambiguously determined.

Using the methods of § 3, it can be proved that the lattice has now a critical colouring concentration bounded from above by $p_{SC}^{1/4} = (0{\cdot}31)^{1/4} = 0{\cdot}77$ and from below by $p_{BCC} = 0{\cdot}245$ (Sykes *et al* 1976) SC and BCC stand for the simple cubic and body centered cubic lattices respectively. These lattices play the role of the hexagonal and square lattices of § 3.

Since $p_{BCC} > p_{FCC} = 0{\cdot}198$ (Sykes *et al* 1976), the colour model predicts that a random array of quadrupoles on the FCC lattice at $T = 0$ should lose long-range order at a greater concentration than the percolation concentration.

The precise value of the critical concentration must depend on energy effects and other effects which cannot be described within the framework of the colour model. This model can nevertheless describe qualitatively the sudden appearance, when the concentration of occupied site diminishes, of a new class of lowest energy configuration that does not display long-range order. This corresponds to a sudden change in the density of states that lies in the vicinity of the ground-state energy. In solid hydrogen the situation is complex and several effects might combine to cause the existence of a critical concentration. The results of the colour model ($0{\cdot}245 < p_{cc} < 0{\cdot}77$) are nevertheless compatible with the observed disappearance of long-range order at low temperature in solid hydrogen at $p = 0{\cdot}55$.

5. Conclusion

It is now a widely accepted notion that in a ferromagnetic spin system on a randomly occupied lattice with nearest-neighbour interaction, long-range order at $T = 0$ disappears when the occupancy probability falls below the percolation probability. The case of a completely frustrated spin system on the same randomly occupied lattice has not yet been elucidated. This publication demonstrates that when the spin system is approximated by a colour model, the long-range order displayed at high concentration vanishes at low concentration; this results from fluctuations in connectivity of the lattice that become large enough to unbalance the equilibrium between complementary 'instructions' carried along the different paths connecting two distant points. The disappearance of long-

range order is a geometrical critical phenomenon designated here as 'percolouration' since it differs from classical percolation.

Acknowledgments

This work has greatly benefited from suggestions by N S Sullivan D Estève, L Peliti, J M Delrieu and B Derrida and discussions with J Vannimenus, L Leibler and R Zallen.

Appendix 1

Essam (1972) has defined a 'matching pair' of lattices L and L* as lattices such that the boundary of a cluster on one lattice forms a cluster in the other lattice (the boundary of a cluster is defined as the set of sites that are neighbours to sites of the cluster without belonging to it). The lattices L and L* have the same vertices but, in general, different edges; the exception is the triangular lattice which is its own matching lattice. The concept of matching lattices, used in conjunction with the symmetry between occupied (white) and vacant (black) sites, yields for planar lattices a relation between percolation concentrations: the appearance of an infinite cluster of white sites on L coincides with the disappearance of an infinite cluster of black sites on L*, hence $p_L = 1 - p_{L^*}$(2) (p_L and p_{L^*} are percolation probabilities on L and L* respectively). The concept of matching lattices can be generalised to the case wherein the boundary of one *compact* cluster in L forms a cluster in L*, a compact cluster being the generalisation of a triangular cluster: a cluster made out of adjacent primitive cells of the lattice. It can be seen by simple inspection that the boundary of a triangular cluster embedded in the infinite cluster forms itself a cluster if next-nearest and next-next-nearest bonds are added to the triangular lattice to form a new lattice (T3 lattice). With the arguments that lead to (2), it can be shown that the onset of an infinite triangular cluster occurs at $1 - p_{T3}$.

Appendix 2

Colouring an FCC lattice with four colours does not give rise to a pattern of colours displaying long-range order in the sense that the pattern of colours of the whole lattice is determined when a finite portion of it has been coloured. The FCC lattice can be considered as formed of superimposed plane square lattices which are the (200) planes; an infinite number of patterns of colours can be obtained by partitioning the four colours into two pairs, each of which are alternatively assigned to the (200) planes. In this way, there is a two-fold degeneracy for the colouring of each plane, and hence a minimum of $2^{N^{1/3}}$ colour patterns for a finite lattice of N sites in the limit $N \to \infty$.

The degeneracy of the colour pattern is not sufficient, however, to yield a finite entropy for the lattice. This can be shown by considering the FCC lattice as formed of superimposed plane triangular lattices which are the (111) planes. Once a pattern of colour is assigned to one plane, there is no choice left for the other planes since a site in one plane is the vertex of a tetrahedron whose base lies in the plane immediately below. The degeneracy of colour patterns can be bounded from above by allowing configurations in which the colours of a plane are all independent. Since there is a four-fold choice for every site, this upper bound is $4^{N^{2/3}}$. The entropy per site is thus at most equal to $2N^{-1/3} \ln 2$ and vanishes in the limit of an infinite lattice.

Note added in proof. Following a suggestion of S Kirkpatrick to consider the three hexagonal sublattices obtained by pairing the $\sqrt{3}$-sublattices, a more precise bound on p_{cc} can be found:

$$p_{cc} \geqslant p_H = 0{\cdot}70$$

The proof of the above inequality can be carried out almost as in § 3, the square lattice being replaced by a hexagonal sublattice, and the circular permutation of the three colours by an inversion of the two colours of this hexagonal sublattice.

References

Binder K 1979 *Lecture notes for the NATO Advanced Study Institute: Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems* (New York: Plenum) to be published

Domb C and Dalton N W 1966 *Proc. Phys. Soc.* **89** 859–71

Essam J W 1972 *Phase Transitions and Critical Phenomena* vol 2 ed C Domb and M S Green (New York: Academic Press) pp 197–270

Fisher M E 1961 *J. Math. Phys.* **2** 620–7

Gaunt D S, Sykes M F and Ruskin H 1976 *J. Phys. A: Math. Gen.* **9** 1899–911

Grünbaum B 1967 *Convex Polytopes* (London: Wiley) p 53

Hardy W H, Silvera I F and McTague J P 1975 *Phys. Rev.* B **12** 733–89

Kirkpatrick S 1978 *Lecture notes, les Houches, Summer School on Ill Condensed Matter* ed R Balian, R Maynard and G Toulouse (Amsterdam: North Holland)

Potts R B 1952 *Proc. Camb. Phil. Soc.* **48** 106–9

Saaty T and Kainen P 1977 *The Four Colour Problem* (New York: McGraw-Hill)

Shante V K S and Kirkpatrick S 1971 *Adv. Phys.* **20** 325–57

Stauffer D 1979 *Phys. Rep.* **54** 1–74

Sullivan N S, Devoret M, Cowan B P and Urbina C 1978 *Phys. Rev.* B **17** 5016–24

Sykes M F, Gaunt D S and Glen M 1976 *J. Phys. A: Math. Gen.* **9** 1705–12

Toulouse G 1977 *Commun. Phys.* **2** 115–9

Zallen R 1977 *Phys. Rev.* B **16** 1426–35

2. ETABLISSEMENT DE L'ORDRE VITREUX PAR ABAISSEMENT DE LA TEMPERATURE

Nous avons vu que le désordre substitutionnel avait pour conséquence de faire apparaître, même à haute température, des quadrupolarisations locales "révèlant" les corrélations entre les quadrupoles. Ainsi pour les concentrations de l'espèce J = 1 comprises entre 0.55 et 1 on passe, à la transition(phase paraorientationnelle)→(phase d'ordre à longue portée), d'un régime où les quadrupolarisations locales sont dûes aux corrélations d'équilibre thermodynamique à un régime où elles sont dues à un bris spontané de symétrie entre les différents choix de sous-réseaux (figure E2) pour la phase pa3.

La situation peut être comparée à celle d'un système antiferromagnétique dans un champ H. A haute température l'aimantation locale se comporte comme $\left(\frac{1}{T}\right)$. A la température de transition $T_c(H)$, une brisure de symétrie se produit et une aimantation de sous réseau apparait. L'aimantation locale m_i diffère alors de sa valeur d'équilibre thermodynamique calculée en faisant la moyenne sur *toutes* les configurations de même énergie. En d'autres termes :

$$T \geq T_c \qquad m_i = \frac{Tr\ S_i e^{-\beta \mathcal{H}}}{Tr\ e^{-\beta \mathcal{H}}} \qquad \left(\mathcal{H} = \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j + \sum_i H S_i \right)$$

$$T \leq T_c \qquad m_i \neq \frac{Tr\ S_i e^{-\beta \mathcal{H}}}{Tr\ e^{-\beta \mathcal{H}}} \quad *$$

Le cas des quadrupoles est subtil puisque le rôle du champ extérieur est joué ici par l'hamiltonien de couplage quadrupolaire *lui-même*. Cette différence se manifeste par le fait que les quadrupolarisations se comportent en $\left(\frac{1}{T}\right)^2$ à haute température.

Quant aux concentrations en espèce J = 1 inférieures à 0.55 pour lesquelles on n'observe pas d'ordre à longue portée, on est en droit de se demander si les quadrupolarisations observées à basse température

---

* Rappelons que l'on peut calculer m_i en ajoutant à l'hamiltonien un terme d'interaction avec un champ conjugué au paramètre d'ordre, champ dont on fait ensuite tendre l'amplitude vers zéro après avoir effectué l'opération de trace.

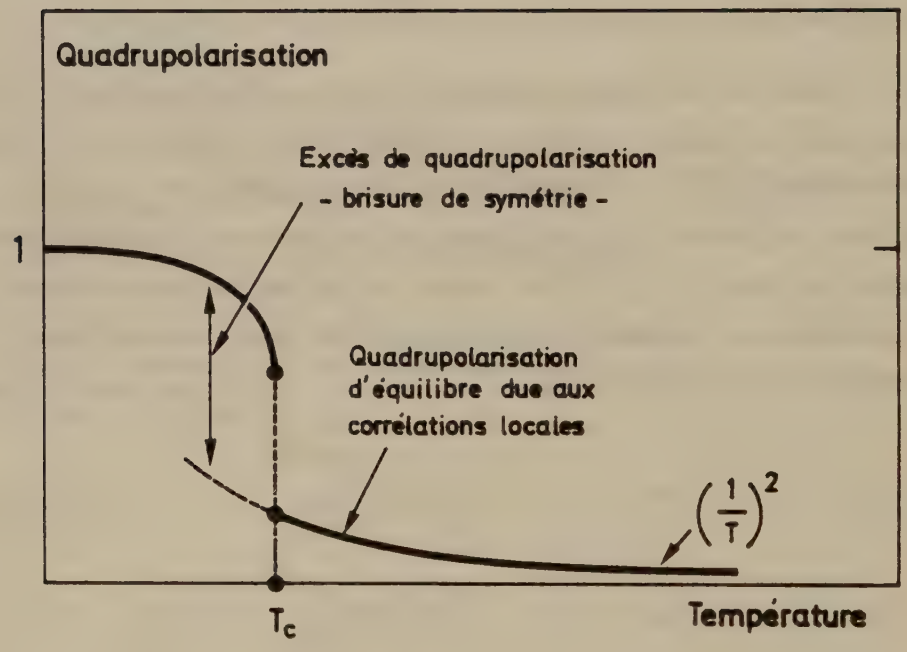


Figure E2 : Evolution de la quadrupolarisation locale avec la température dans le régime de concentration $0.55 > X > 1$.

ne sont pas tout simplement les quadrupolarisations d'équilibre thermodynamiques et si une brisure d'ergodicité a vraiment lieu (l'état verre quadrupolaire ne possédant aucune symétrie on ne peut discuter du "gel" des quadrupoles en terme de brisure de symétrie mais seulement en termes de brisure d'ergodicité, brisure signifiant que l'espace de configuration n'est pas entièrement exploré). On pourrait répondre à cette question si l'on connaissait la quadrupolarisation d'équilibre thermodynamique des systèmes dilués de quadrupoles en fonction de la concentration et de la température. Malheureusement, pour les concentrations intermédiaires qui nous intéressent ici, cette quantité est extrêmement difficile à calculer. (Remarquons que le problème équivalent pour des dipoles serait trivial, la polarisation d'équilibre thermodynamique s'annulant par raison de symétrie). Nous avons donc eu recours à une simulation numérique pour connaître la façon dont les quadrupolarisations se développent à basses températures. Nos résultats sont présentés dans l'article suivant. Conscients des difficultés inhérentes à la simulation Monte Carlo des systèmes verres de spin [YK82],[BMU82] nous nous sommes limités à de petits échantillons. En revanche nous avons fait effectuer par l'ordinateur un grand nombre de pas Monte Carlo de façon à nous rapprocher au maximum de l'équilibre thermodynamique ou du moins de façon à analyser les fluctuations qui se manifestent lors de l'approche de cet équilibre.

ARTICLE V

EVIDENCE FOR COOPERATIVITY IN QUADRUPOLAR GLASS FREEZING FROM MONTE CARLO SIMULATIONS

by

M. Devoret and D. Estève

DPhG/PSRM, Orme des Merisiers, C.E.N. Saclay
91191 Gif sur Yvette, CEDEX

ABSTRACT

We present a Monte Carlo study of a dilute system of interacting classical quadrupoles on an hcp lattice for quadrupole concentrations X = 0.68 and X = 0.53. Within our computation time limits which were 4 10^5 MCS per quadrupole for a sample of 96 sites and 10^5 MCS per quadrupole for a sample of 216 sites, we find a progressive growth of the local quadrupolarisations. However, an analysis of the orientational fluctuations sets a lower bound of the order of 100 on the number of correlated quadrupoles responsible for this growth.

To be submitted for publication to
"Journal of Physics C"

DPh-G/PSRM/53
August 1982

I. INTRODUCTION

It is now generally accepted that at low temperatures dilute systems of quadrupoles such as ortho-para mixtures of hydrogen or deuterium present a glassy state in which the quadrupole bearing molecules (angular momentum J=1) adopt essentially random orientations from one crystal site to another (Silvera 1980). This view has received recent confirmation from NMR measurements in N_2-Ar mixtures which present the same overall low temperature features as the solid hydrogen mixtures (Esteve et al 1982a) ; the differences lie in the properties of the N_2 molecule which behaves as a classical rotator when compared with the H_2 molecule which behaves as a quantum one.

However, the manner by which the glass state is established on cooling is still subject to an intense debate.

Two kinds of behaviour have been postulated. In the first one, a parallel is drawn (Sullivan et al 1978) between the dilute systems of quadrupoles (DSQ) and spin glasses such as $Cu_{1-x}Mn_x$ or $Eu_x Sr_{1-x}S$. This parallel finds its justification in the combination of frustration and disorder that occurs in both spin glasses and DSQ. Following this analogy, the quadrupoles would freeze in their random ground state configuration by a cooperative process * similar to that which occurs in spin glasses (although the spin glass transition is still not completely understood there is however no question that it is a cooperative phenomenon involving a large number of spins (Toulouse 1982).

In the second point of view, one insists on the peculiarity

---

* An ansatz for the evaluation of cooperativity -i.e. of the number of particle involved in a cooperative behaviour- of an N particle system is the evaluation of the minimal size of a finite system which reproduces the properties of a portion of the same size in the infinite system. For example in the Ising model, this size goes from 1 at infinite temperature to infinity at the transition temperature.

DSQ's to have their local symmetry always broken even at high tempe-peratures (Esteve et al 1982b, Washburn et al 1982). This effect can be briefly described as follows : when two axial quadrupoles rotate randomly while maintaining interaction-mediated correlations each one produces on the other a fluctuating field gradient which does not average to zero ; on the contrary, for a pair of dipoles, the fluctuating fields always average to zero regardless of their strength and the nature of the coupling provided it is bilinear. The difference between dipoles and axial quadrupoles is that a configuration of dipoles has always a mirror configuration of the same energy obtained by inverting all dipoles while axial quadrupoles lack such a fundamental symmetry property. Thus, a quadrupole whose neighbours do not form a symmetric shell (and this happens when the concentration of quadrupoles departs either from 1 or 0) will experience a static field gradient that will essentially be "directed" along the portion of the shell where the greater number of quadrupoles are present. At temperatures T much greater than the typical energy scale Γ of the quadrupolar interaction, only pair correlations will be important. The orientation of the field gradient will then be constant and entirely determined by the local surroundings of a molecule while its magnitude will vary as Γ/T. Consequently, one could think that this effect would remain dominant at low temperatures $T \lesssim \Gamma$ (although correlations could become more complex, they would involve essentially only a few quadrupoles) and that the system would be driven smoothly towards its ground state as the temperature is reduced, any strong cooperativity being suppressed by the broken symmetry. The ordering would essentially be determined by the local disposition of occupied lattice sites. This view is supported experimentally by the absence of any singularity or hysteresis in a certain class of experiments made by some authors (Washburn et al 1982, Candela et al 1980). They have even been led to question the application of the term "glass" to the low temperature state of the system (Washburn et al 1982).

The aim of the Monte Carlo simulations reported in this paper is to decide whether the observed tendency of the quadrupoles to align at low temperature along certain directions is due to a weakly cooperative effect (involving only very local correlations) or a

strongly cooperative effect (involving a great number, perhaps infinite, of correlated quadrupoles). Previous numerical experiments were concerned with the T=0 properties of the DSQ and did not address the question of their evolution with temperature (Klenin and Pate 1981).

II. COMPUTATIONAL PROCEDURES

1) The quadrupolar Hamiltonian

The solid hydrogens or N_2-Ar mixtures can be very satisfactorily described, as far as orientational degrees of freedom are concerned, by an effective quadrupole-quadrupole Hamiltonian (Silvera 1980, Scott 1976) which can be written as :

$$\mathcal{H} = \sum_{<ij>} \Gamma_{ijmn} \, Q_{im} \, Q_{jn}$$

where <ij> denotes a pair of occupied sites and Q_{im} the real irreducible tensorial components of the quadrupole at site i (the Q_{im} are the equivalent of the components S_x, S_y, S_z for a dipole).

$$\begin{aligned} Q_0 &= \gamma^2 - \frac{\alpha^2+\beta^2}{2} \\ Q_1 &= \sqrt{3}\,\beta\gamma \\ Q_2 &= \sqrt{3}\,\gamma\alpha \\ Q_3 &= \sqrt{3}\,\alpha\beta \\ Q_4 &= \frac{\sqrt{3}}{2}(\alpha^2-\beta^2) \end{aligned}$$

where α, β, γ are the direction cosines of the quadrupole. The Q's are operators in the manifold J=1 for the hydrogens and ordinary c-numbers in the case of N_2-Ar mixtures.

Γ_{ijmn} is the interaction matrix which is written as

$$\Gamma_{ijmn} = \frac{4}{3}\,\Gamma\,a_m\,\delta_{mn}$$

for a particular choice of the reference frame in which the $\hat{z}$ axis

coïncides with the vector $\vec{R}$ joining the centre of the two quadrupoles while a_m is given by :

$$a_m = [6, -4, -4, 1, 1]$$

Γ is the energy scale which is chosen so that the lowest energy of the pair is -4Γ. For classical quadrupoles :

$$\Gamma = \frac{3}{4} \frac{Q^2}{R^5}$$

where Q is the effective quadrupole moment of the molecule*. In general Γ_{ij}^{mm} depends on the direction cosines of $\vec{R}$ relative to the reference frame.

2. The simulation algorithm

We have performed a Monte Carlo simulation using Hamiltonian (1) for a system of classical quadrupoles randomly distributed on an hcp lattice which is believed to describe the crystal structure of solid hydrogens and N_2-Ar mixtures in the glass regime (Silvera 1980). The interaction was limited to first neighbours as this is considered to be a good approximation in the pure case (Mandell 1974, Sullivan 1976). The number of sites of the lattice was 96 in most of the runs but was extended to 216 on some runs to investigate size effects. Periodic boundary conditions were used. In the 96 site lattice, the number of quadrupoles was N=65 (i.e. a concentration X=0.68**) in one sample and N=51 (X=0.53) in the other. In the 216 site lattice, this number was N=151 (X=0.70).

---

* For quantum quadrupoles (J=1) $\Gamma = \frac{6}{25} \frac{Q^2}{R^5}$. The majority of papers retain this latter definition for classical quadrupoles but in this case the lowest pair energy is $-25/2\ \Gamma$.

** The availability of experimental data on N_2-Ar mixtures (Esteve et al 1982a) at this concentration motivated this choice.

The Monte Carlo algorithm we used was a simple generalization of the standard rejection algorithm for Ising spins (Hammersley and Handscomb 1964), the number n of spin states being extended from 2 to 48. These 48 states corresponded to 48 quadrupolar orientations distributed as uniformly as possible on the half sphere and verifying

$$\sum_n Q_m(\alpha_n, \beta_n, \gamma_n) = 0$$

in order to avoid a trivial one-particle anisotropy.

The discretness of quadrupolar orientations is of no consequence as soon as $T >> \frac{\Gamma}{N}$. This was checked by varying n from 27 to 48.

The motivation for this discretization of quadrupolar orientations was that a table of energies could be constructed and the necessity of computing the rather complex interaction energy at each Monte Carlo step (MCS) was avoided, thus allowing us to attain 3.10^5 MCS per quadrupole at a given temperature. No attempt was made to use a more sophisticated Monte Carlo algorithm (Borz et al 1975) since we did not go to very low temperatures where the rate of successful flips become disastrously small.

Our algorithm was tested on a non-dilute system of 108 interacting quadrupoles on the fcc lattice. On lowering the temperature the system could nucleate and develop the well known long range ordered pa3 structure (Silvera 1980) at the correct transition temperature (Mandell 1974) ($T_c \approx 3.5\Gamma$ with our definition of Γ) in less than $3\ 10^6$ MCS.

Our computational ressources were distributed between two kinds of experiments

i) Standard coolings of the system by varying the temperature step by step, each step yielding a run of 10^6 to $5\ 10^6$ MCS. The average cooling rate was fixed by the magnitude of the temperature steps (10^7 MCS per unit of the reduced temperature -u.r.t.- T/Γ).

ii) Very long cooling runs ($3\ 10^8$ MCS) with extremely slow cooling rates at low temperature (up to $5\ 10^8$ MCS/u.r.t.).

3. Analysis of the Monte Carlo runs

For each temperature step, the program calculated the average energy and constructed a histogram of the successive orientations adopted by each molecule during the time slice of the step. At the end of the cooling run, the histograms were used to produce for each time slice a table of the average quadrupolar moments Q_{im} of each molecule :

$$Q_{im} = [\mathcal{Q}_{im}]_{\Delta t}$$

These moments can be regrouped into a temporal average of the local quadrupolar tensor symbolized by $\bar{\bar{Q}}_i$. This table of average quadrupolar tensors reflects the average orientational state of the system of quadrupoles during a time slice Δt.

Following the extraction of the local average quadrupolar tensors from the histograms, a suitable rotation of local frames were performed in order to diagonalize the average cartesian quadrupolar tensor $q_{\alpha\beta}$

$$q_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} -\frac{Q_0}{3} + \frac{1}{\sqrt{3}} Q_4 & \frac{1}{\sqrt{3}} Q_3 & \frac{1}{\sqrt{3}} Q_2 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} Q_3 & -\frac{Q_0}{3} - \frac{1}{\sqrt{3}} Q_4 & \frac{1}{\sqrt{3}} Q_1 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} Q_2 & \frac{1}{\sqrt{3}} Q_1 & \frac{2}{3} Q_0 \end{bmatrix}$$

This operation transforms the irreducible components Q_{im} into new ones Q'_{im} which are of the form :

$$Q'_{i0} = \sigma_i$$
$$Q'_{i1} = Q'_{i2} = Q'_{i3} = 0$$
$$Q'_{i4} = \eta$$

There is no ambiguity in the choice of the new local frame if one imposes $\eta \geq 0$ and $|\sigma| > \sqrt{3}\eta$. Since the distribution function of

the invariants σ and η is related to the NMR lineshape (Esteve et al 1982a) in the solid ortho-para H_2, D_2 and N_2-Ar mixtures, this distribution was constructed for each run.

A convenient quantity which measures to which extent the quadrupoles are oriented regardless of the particular "shape" of the quadrupolar tensor is the quadratic average q over all occupied sites of the average local quadrupolarisation x_i over a duration Δt.

$$q = \subset x_i^2 \supset \quad \text{with} \quad x_i = (\sigma_i^2 + \eta_i^2)^{\frac{1}{2}}$$

$\subset \ldots . \supset$ denotes an average on all quadrupoles. q is the analogous of the quadratic average of the local polarisation of a dipolar system i.e. the Edwards and Anderson order parameter (Edwards and Anderson 1975).

In order to compare the different average states produced by different time slices within one run or between different runs, we have used two kinds of projections. These projections are based on the scalar product of two average quadrupolar tensors :

$$\bar{\bar{Q}} \cdot \bar{\bar{Q}}' = \sum_m Q_m Q'_m$$

and their "cosine" :

$$\cos(\bar{\bar{Q}}, \bar{\bar{Q}}') = \frac{\bar{\bar{Q}} \cdot \bar{\bar{Q}}'}{(\bar{\bar{Q}} \cdot \bar{\bar{Q}})^{\frac{1}{2}} (\bar{\bar{Q}}' \cdot \bar{\bar{Q}}')^{\frac{1}{2}}}$$

This generalized cosine function depends on the respective orientations of the principal axes and on the relative aspect ratio σ/η of the two quadrupolar tensors.

The first projection is an ordinary projection along the "direc-

tion" of a reference average orientational state :

$$\Pi_1 = \subset \frac{\bar{\bar{Q}}_i \cdot \bar{\bar{Q}}_i^0}{\left(\bar{\bar{Q}}_i^0 \cdot \bar{\bar{Q}}_i^0\right)^{\frac{1}{2}}} \supset$$

The second projection is an average over all cosines :

$$\Pi_2 = \subset \cos\left(\bar{\bar{Q}}_i, \bar{\bar{Q}}_i^0\right) \supset$$

III. RESULTS AND DISCUSSION

1. General results

We have obtained the energy of the system as a function of temperature. The results are plotted in Figure (1) and were very reproducible from one run to another above $T/\Gamma \sim 1$. Below $T/\Gamma \sim 1$ the scatter rose to 3%. We interpret this scatter as the consequence of the inability of the system to sample configuration space correctly in the time allowed for the calculation. As will be shown later, thermodynamical equilibrium was not reached in this temperature range. The points below $T/\Gamma \sim 1$ given in Figure (1) should thus only considered as upper bounds of the true energy. Furthermore, the discretness of orientations may have prevented the system from reaching its lowest energy state.

However, one notices that the energy curve is smooth, in contrast with the pure system of quadrupoles on the fcc lattice (Mandell 1974).

This smooth behavior is also found in the evolution of the local quadrupolarisations : These quadrupolarisation have a broad distribution (see Figure 2) especially in the intermediate temperature range $T/\Gamma \simeq 2 \rightarrow 1$ (for the X = 0.68 sample) where most of the evolution takes place. Below $T/\Gamma \simeq 1$, they reach values close to one : the quadrupoles are then almost completely frozen, without any long range order, just as magnetic spins in spin glasses are frozen at low temperature.

Here again the question arises whether this glass behaviour observed for a finite number of MCS (5 10^6 MCS per temperature step) do represent thermal equilibrium properties.

In order to tackle this problem we have first examined in detail the behaviour of the system at high temperatures where it is close to the completely disordered state.

2. High temperature behaviour of the system

Calculations by Harris (1970) for mixtures of ortho and para hydrogen show that the quadratic average q of the local quadrupolarisations has a high temperature behaviour given by

$$q = \alpha X(1-X)\left(\Gamma/T\right)^4 \qquad (2)$$

X is the concentration of quadrupoles and $\alpha = 12(25/18)^2$.

This result also holds for classical quadrupoles provided that the value of α is changed to $\alpha = 12(32/63)^2$.

In dilute systems of axial quadrupoles, q is always non-zero, in contrast to spin glasses for wich the E.A. order parameter

$$q = \overline{\langle S_i \rangle_T^2}$$

is zero above the transition temperature and in zero external field. As explained above, this property results from a combination of the symmetry properties of the quadrupolar interaction and of thermal equilibrium pair correlations. This effect makes D.S.Q. somewhat similar to spin glasses in an external field.

We have evaluated to what extent the local quadrupolarisation were a mere consequence of the local disorder in two ways by extracting from the Monte Carlo runs :

i) the values of q as a function of the temperature

ii) the π_2 projection with the high temperature state.

The results obtained for the N=65 (X=0.68) sample for time slices

of different lengths are shown in Figure 3. The values of the standard deviation $q^{1/2}$ of the local quadrupolarisations and of π_2 are compared with the predictions of the high temperature expansion up to second order in T^{-1}.

The values of π_2 obtained with 10^6 MCS show important fluctuations resulting from the difficulty of reaching thermodynamical sampling with this number of MCS. The points corresponding to 2 10^7 MCS are believed to describe an essentially correct thermodynamical average.

It can be seen that formula (2) correctly describes the results above $T/\Gamma \approx 3$ when provision is made for the background due to the finiteness of the sampling. For lower temperatures, the observed quadrupolarisations are smaller than expected. This can be produced by two effects :

i) formula (2) is only an expansion in Γ/T and overestimates $q^{1/2}$ even for a simple pair of quadrupoles for which the T=0 value of $q^{1/2}$ can be exactly calculated to be equal to $\frac{1}{4}$.

ii) the geometry of the h.c.p. lattice (or any 3D lattice) is such that the pair correlations are incompatible with one another - an effect which is the manifestation of frustration.

However the scalar product π_2 falls to zero rapidly when $T/\Gamma \lesssim 1.5$ (see Figure 3b). This shows that the orientations of local quadrupolarisations, at low temperature, are essentially quite uncorrelated with their high temperature counterparts and that effect ii) becomes dominant.

We conclude from these results that more complex correlations than pair correlations become dominant below $T/\Gamma \simeq 1.5$. A similar behaviour has been also observed for the N=51 (X=0.53) sample.

3. Analysis of the long-lived low temperature fluctuations

We now address the question of the number of particles involved in these low temperature correlations.

A clue to the number of particles lies in the behaviour of the system below $T/\Gamma \sim 1.5$ for the N=65 sample.

This behaviour is characterized by two main features (see Figure 3) :

- large fluctuations of the orientational states from one temperature to another
- an irreproducibility of the orientational state for different cooling histories of the same sample.

These features signaled the difficulty encountered by the algorithm of maintaining thermal equilibrium during a cooling history. More precisely, for a cooling rate of 10^7 MCS/u.r.t. the states obtained for different thermal histories started to deviate from one another at $T/\Gamma \sim 1.5$: the characteristic times for the evolution of configuration had become too long with respect to the number of MCS that was allocated to the experiment. We checked that these long times did not originate from a large decrease in the rate of successful MCS. They could therefore only be explained by invoking correlated motions of the quadrupoles, associated with a special type of motion of the representative point of the system in configuration space.

In order to obtain an overall view of the landscape in configuration space, we tried to classify the configurations adopted by the system at the end of the cooling histories. We analyzed the results of about 20 thermal cycles (10^7 MCS/u.r.t.). In spite of the irreproducibility of these histories, the scatter in the average orientational states that were found at $T/\Gamma \sim 1$ was only partial since by projecting every state on every other one we could identify 5 classes of states. Their energies were found to be equal at least to within thermal fluctuations. Within a class the projection π_1 between two states gave a value close to unity, thus indicating close proximity in the space of orientational states. On the contrary, the projection π_1 between two states belonging to different classes gave a small value showing that the different classes are well separated in the space of orientational states.

The different classes can be interpreted as attractive wells for the system at low temperature. The small number of classes by itself indicates that the low temperature states result from a collective compromise involving the whole sample or at least large part of it. (If a number C of small clusters having on the average S states had been involved, the number of ground states would have been of the order of S^C).

It was tempting to relate these low temperature attractive wells to the long times appearing at $T/\Gamma \lesssim 1.5$ which would correspond to the passage from one well to another above barriers in configuration space.

In order to characterize the motion of the system in configuration space, we tracked the path followed by the system by projecting the successive orientational states obtained during the very long cooling runs on different low temperature orientational states.

The results shown in Figure 4 demonstrate that in the temperature range where fluctuations are important the evolution of the system consists of sudden jumps between well defined orientational states closely corresponding to the low temperature states. Each jump correspond to a global rearrangement of all quadrupoles, that is a jump between two limited region of configuration space separated by a distance of the order of the radius of this space (distances in configuration space can be precisely defined from the scalar product given above).

The scale of cooperativity at these temperature is therefore equal to or greater than the sample size.

As the temperature is lowered the time between jumps becomes longer and longer. It takes a larger and larger number of MCS to obtain the correct orientational state. For example, the values of $q^{1/2}$ obtained with 5.10^6 MCS shown in Figure 3 are greater than the equilibrium ones below $T/\Gamma \simeq 1.5$ as indicated by averages performed over longer time slices. We estimate that at $T/\Gamma = 1.2$ it would take 10^8 MCS to obtain the correct thermodynamic value for $q^{1/2}$.

The occurence of different orientational states at low temperature can thus be interpreted as follows : during cooling, the time between jumps increases until a temperature is reached for which the jumps become longer than the subsequent observation time at lower temperatures. The system becomes thus trapped in a particular well in configuration space.

We were not able by cooling the system at a sufficiently slow rate to show that one of the wells was the dominant well which would contain the true ground state.

These cooperative jumps of the system were also observed in the N=51 sample on 96 sites but the trapping of the system took place at somewhat lower temperature ($T/\Gamma \sim 1.0$). The same jumps also occur in the 216 site sample with N=151 quadrupoles (X=0.70) although the much longer time necessary to the observation of a jump prevented us to make a thorough exploration of attractive wells.

Finally, an investigation of a sample of 17 quadrupoles on the 96 sites lattice showed no strong cooperative behaviour as expected for a sample containing only small clusters.

IV. CONCLUSION

In summary, these numerical simulations on finite samples of DSQ indicate a growth on cooling of orientational correlations until the whole sample behaves as a single entity. On further cooling, our observation time became shorter than the "ergodicity" time of the system (i.e. the minimum time for which the time average is a satisfactory makeshift of thermodynamical average).

If one now turns back to the debate presented in the introduction, i.e. is this system smoothly driven on cooling towards a unique ground-state or at the opposite extreme does it present a strongly cooperative phenomenon, one can say that the second hypothesis is supported by these results on finite samples. However, one can then ask the following question : given more computing power -which would be used to increase sample size and correspondingly the number of MCS per quadrupole- would the cooperativity reported here scale up with sample size ?

Would this regime of hopping between a few pockets in configuration space be preserved ?

In other words is the scale of cooperativity infinite ?

One can think of two different ways in which the regime of hopping would be suppressed, in going to larger and larger systems :

i) There could be a fundamental limit of the number of quadrupoles participating in a jump of the system in configuration space. The system would in that case be analogous to a super-paramagnet.

ii) The different pockets could merge and would form only one dominant well. The jumps in configuration space would then be of limited range. One cooling, the system would be driven smoothly toward one ground

state as in the case of a ferromagnet in an external field.

The different situations are schematically presented in Figure 5. In spite of the difficulty of extrapolating the results of the present work to the real infinite system, it is worth noting that they reproduce the behaviour of (N_2-Ar) solid mixtures (X_{N_2}=0.67) which in the temperature range $2 > T/\Gamma > 1$ present

1) A continuous growth of the local quadrupolarisations on cooling
2) Large distributions of quadrupolarisations
3) The absence of any singularity in the specific heat but the presence of a significant orientational contribution (Pace et al 1969)

Although the comparison between a classical system and a quantum one might be subject to caution, there is a qualitative agreement between the above features which were also observed in our X=0.53 sample and the experimental observations in solid H_2 with the same ortho concentration (Estève et al 1982b, Washburn et al 1980, Washburn et al 1982, Haase and Saleh 1981).

Let us note also that the observation in solid o-H_2/p-H_2 mixtures of a substantial slowing down of orientational fluctuations accompanied by hysteretic effects (Sullivan and Esteve 1981) has led us (Sullivan et al 1982) to hypothesize that the quadrupolar glass state was a consequence of a non-ergodic behaviour of the system. This view receives support from the present M.C. calculation.

A good agreement between Monte Carlo simulations and experimental results while the former are proven to be obtained out of equilibrium is a prevalent situation in the field of spin-glasses (Toulouse 1981) : algorithms proven to converge do not find a spin glass transition while ordinary ones (and the majority of experimentalists) do. It may well be that dilute systems of quadrupoles and spin glasses share the same numerical problems.

ACKNOWLEDGMENTS

We are indebted to N.S. Sullivan for numerous discussions and to L. de Seze and N. Tichit for their help with the use of the Prime computer. We wish to thank M. Bonnet and P. Imbert for their lending of terminal facilities. A stimulating conversation with Professor A.B. Harris is also gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Borz, Kalos, Lebowitz 1975, J. of Computational Physics 17, 10-18
- Candela D., Vetterling W. and Pound R.V. 1981 Physica B+C 107, 187
- Edwards S.F. and Anderson P.W. 1975, J. Phys. F5, 965
- Esteve D., Devoret M. and Sullivan N.S. 1982a, to be published in J. Phys. C 15
- Esteve D., Sullivan N.S. and Devoret M. 1982b, to be published
- Haase D.G. and Saleh A.M. 1981, Physica B+C 107, 191
- Hammersley J.M. and Handscomb D.C. 1964, "Monte Carlo Methods" ed. Methuen and Co (London)
- Harris A.B. 1970, Phys. Rev. B2, 3495
- Klenin M. and Pate S.F. 1981, Physica B+C 107, 185
- Mandell M. 1974, J. Chem. Phys. 60, 4880
- Pace E.L., Smith J.H. and Jepson B.E. 1969, J. Chem. Phys. 50, 312
- Scott T.A. 1976, Phys. Rep. 27, 89
- Silvera I.F. 1980, Rev. Mod. Phys. 52, 393
- Sullivan N.S., Devoret M., Cowan B.P. and Urbina C. 1978, Phys. Rev. B17, 5016
- Sullivan N.S. 1976, J. Physique (Paris) 37, L209
- Sullivan N.S. and Esteve D. 1981, Physica B+C 107, 189
- Sullivan N.S., Esteve D. and Devoret M. 1982, to be published in J. Phys. C 15
- Toulouse G. 1981, in 'Congrès de la Société Française de Physique', Editions de Physique (Paris)
- Washburn S., Schweizer R. and Meyer H. 1980, Sol. State Comm. 35, 623
- Washburn S., Calkins M., Meyer H. and Harris A.B. 1982, to be published in J. Low Temp. Phys.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1 : Average energy per quadrupole of the dilute system on the hcp lattice (N=51 and N=65 samples) during a cooling run. Each dot represents 10^6 MCS. The solid lines are smooth interpolations between points. The points below $T/\Gamma \simeq 1$ are believed to be only upper bounds of the true energies in view of the difficulty of reaching the lowest energy states of the system. The error bars represent the scatter of the results between cooling runs.

Figure 2 : Evolution of the distribution of local quadrupolarisations in function of the temperature for the X=0.68 sample. Each dot correspond to the quadrupolarisation of one molecule represented in the (σ,η) plane. The solid line is the boundary of the locus of allowed (σ,η) (see text).

Figure 3 : Comparison between the average orientational states obtained from different time slices (circles : 10^6 MCS, dots and triangles : $5\ 10^6$ MCS, squares : $2\ 10^7$ MCS) and those predicted by the high temperature expansion up to second order in T^{-1} (dashed lines).

3a) full symbols : standard deviation $q^{1/2}$ of the local quadrupolarisations. The triangles and the dots correspond to different cooling runs.

3b) open symbols : projection π_2 of the average orientational state on the average orientational state obtained at $T/\Gamma = 5$ and with $2\ 10^7$ MCS.

The solid lines are only guides for the eye.

Figure 4 : Time evolution of the projection π_1 (see text) of the orientational state of the N=65 sample on different reference states during one long cooling run. Each bar represents an average taken over 10^6 MCS. In track c) the reference was the last orientational state of the run (arrow). In tracks a) and b) the references were two other orientational states obtained at the end of other cooling runs. The temperature profile of the cooling run is shown at the bottom of figure c). One observes that the sudden rises of π_1 occur alternately on the different tracks. This behaviour is interpreted as sudden jumps of the entire system between a small number of different wells in configuration space.

Figure 5 : Schematic representation of the possible topologies of energy profile in configuration space in the large N limit, N being the number of quadrupoles in the sample. The horizontal coordinate is a generalized coordinate whose purpose here is only to symbolize the configuration space continuum. The vertical coordinate is the energy per particle.

a) Small number of attractive wells separated by energy barriers. On cooling, the system is trapped in one of the wells, as symbolized by the horizontal lines which represent the volume of configuration space occupied by the system. When the energy of the system is equal to the barrier top, one observes hopping of the system between different wells, the time between jumps going to infinity in the $N \to \infty$ limit.

b) Only one well remains in the $N \to \infty$ limit. The system approaches its unique ground state continuously as the temperature is reduced, and is thus analogous to a super-paramagnet in an external field.

c) The absolute value of barrier heights remains finite in the $N \to \infty$ limit, leaving a continuum of ground state. The system is analogous to a super-paramagnet in zero field even at T=0, although its dynamics might be extremely slow.

There are intermediate situations characterized by the dependence upon N of the number of wells and the height of the barriers but for simplicity they are not depicted here. All our samples display a behaviour explained by case a) except the X=0.18 sample (small clusters) which displays a case c) behaviour.

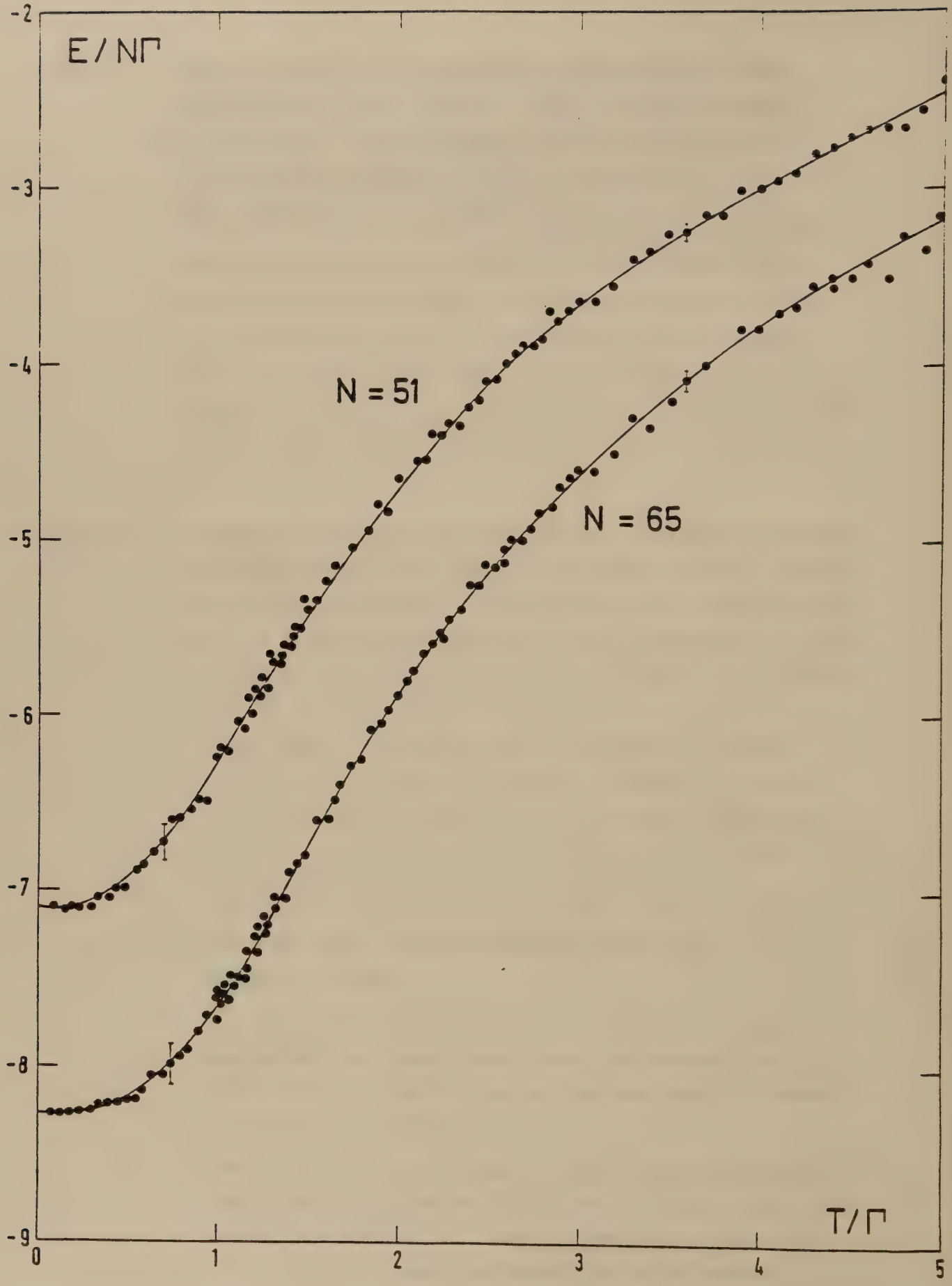


Figure 1

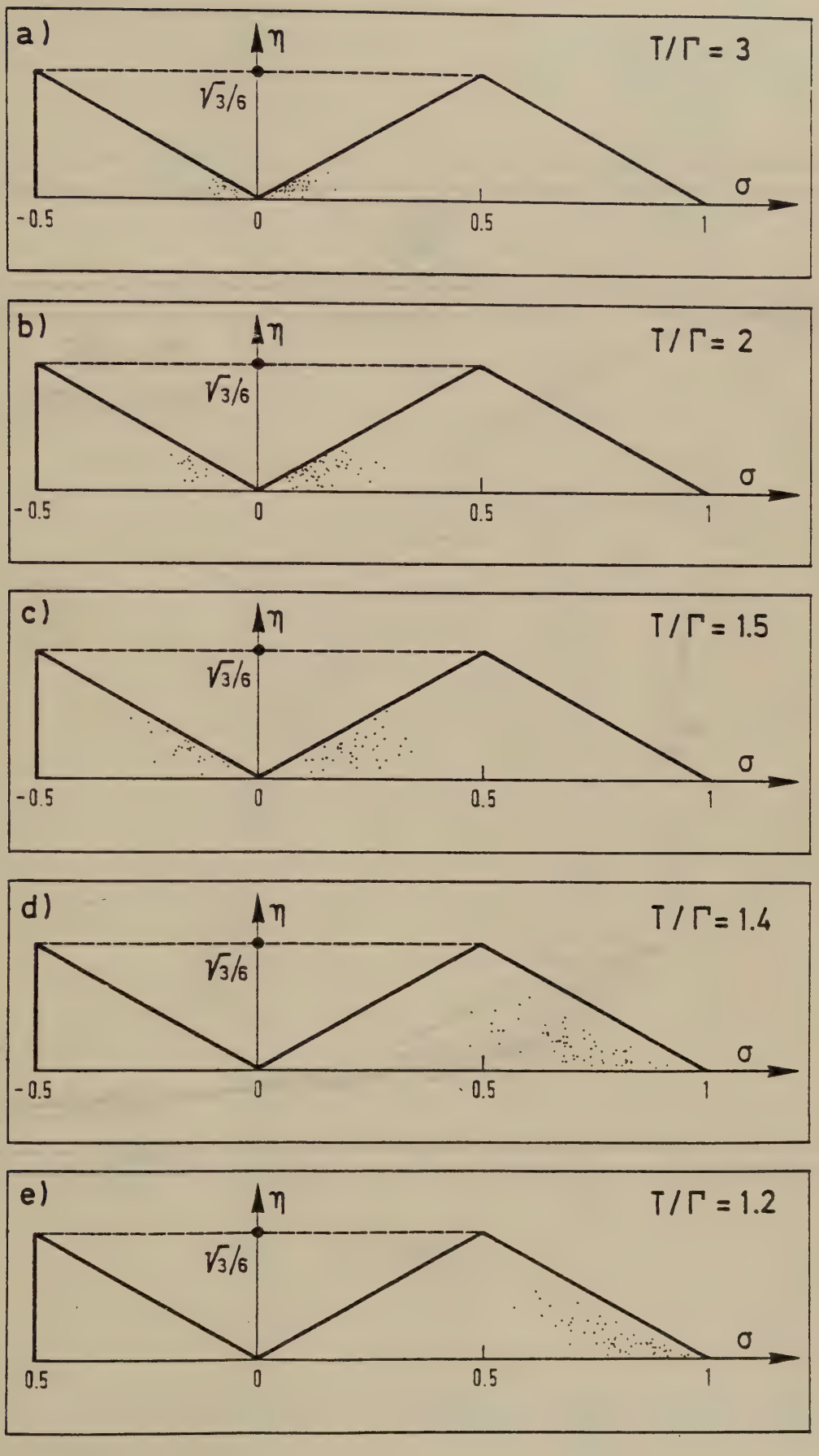

a)
η
T/Γ = 3
√3/6
σ
-0.5
0
0.5
1
b)
η
T/Γ = 2
√3/6
σ
-0.5
0
0.5
1
c)
η
T/Γ = 1.5
√3/6
σ
-0.5
0
0.5
1
d)
η
T/Γ = 1.4
√3/6
σ
-0.5
0
0.5
1
e)
η
T/Γ = 1.2
√3/6
σ
0.5
0
0.5
1

Figure 2

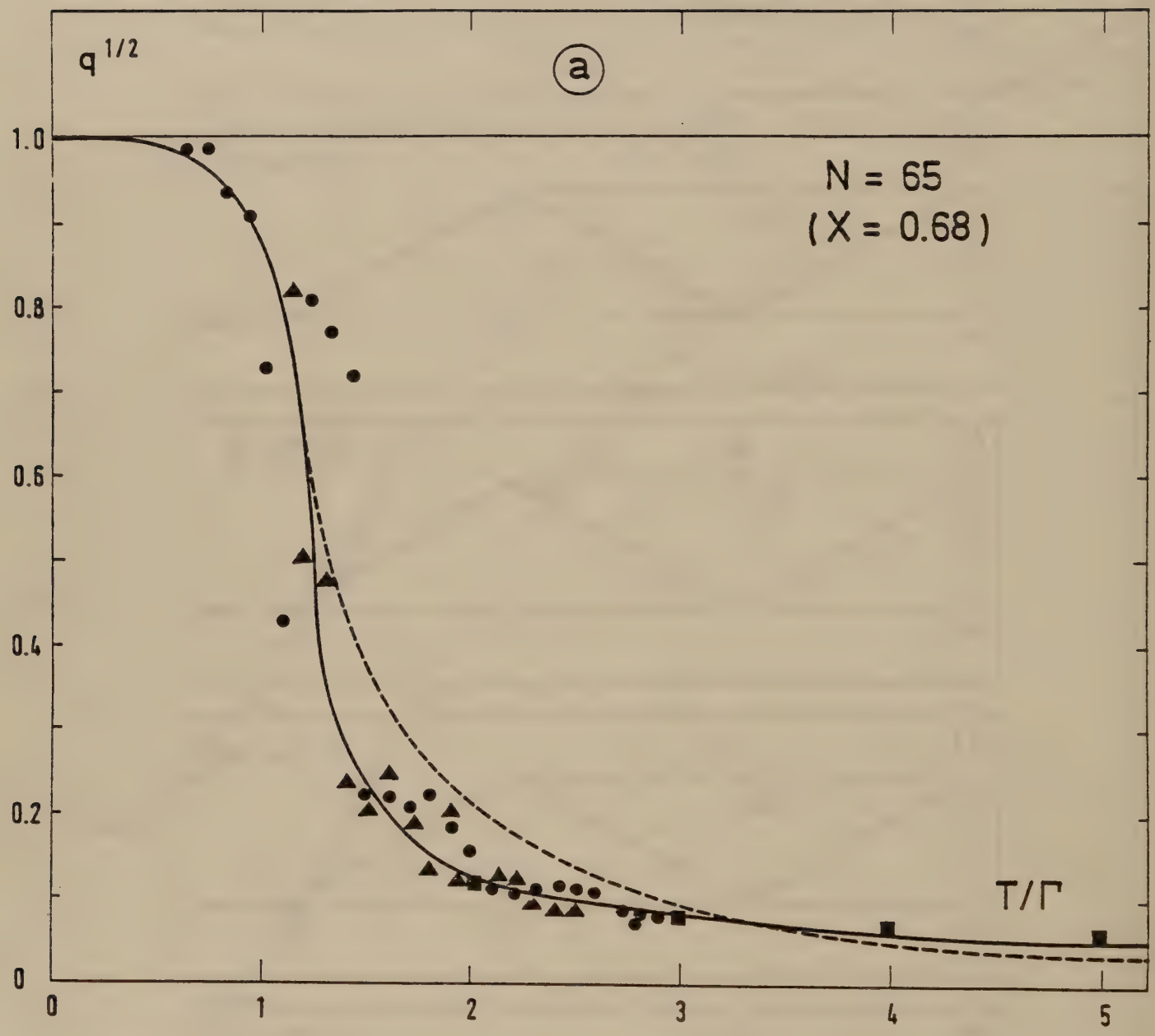


Figure 3a

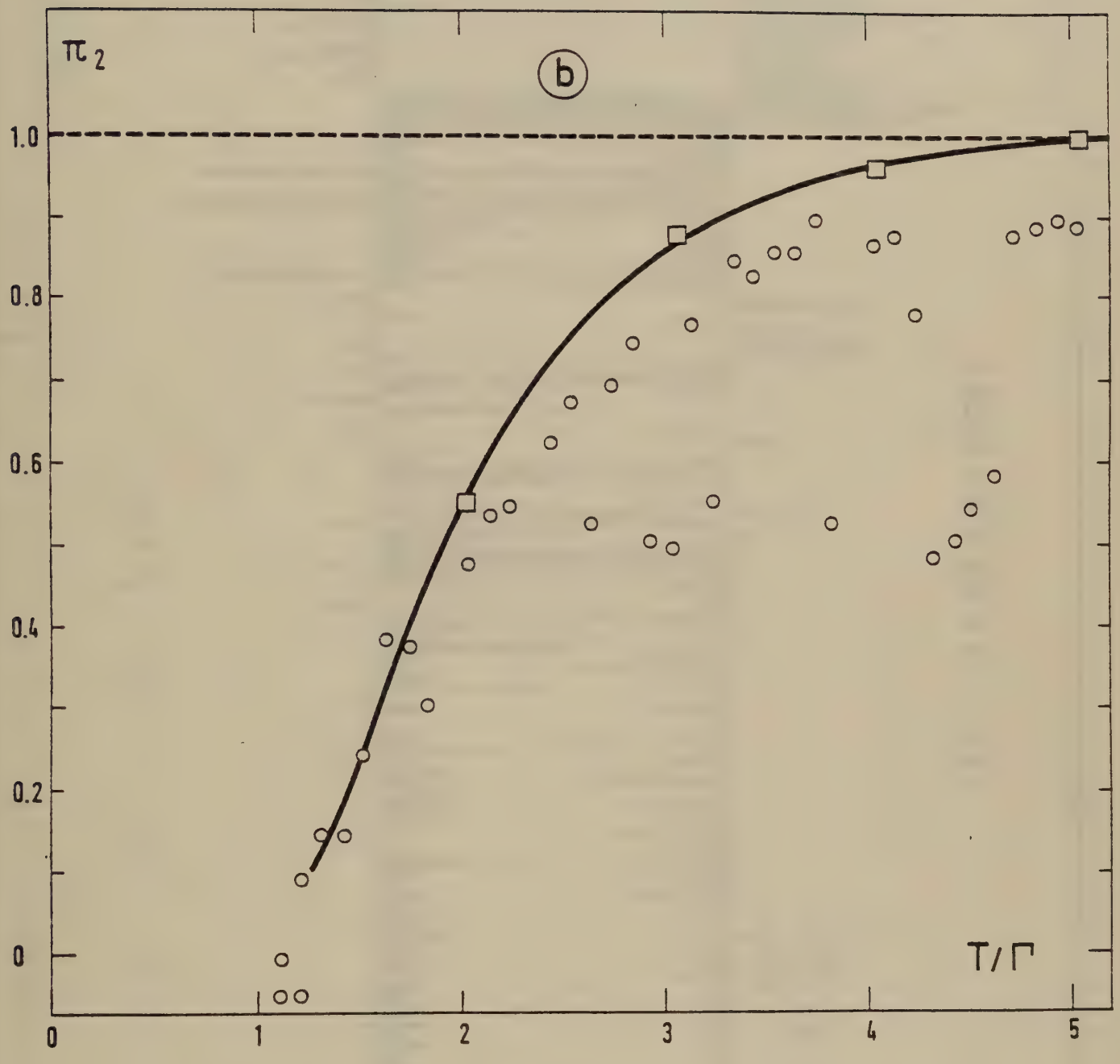


Figure 3b

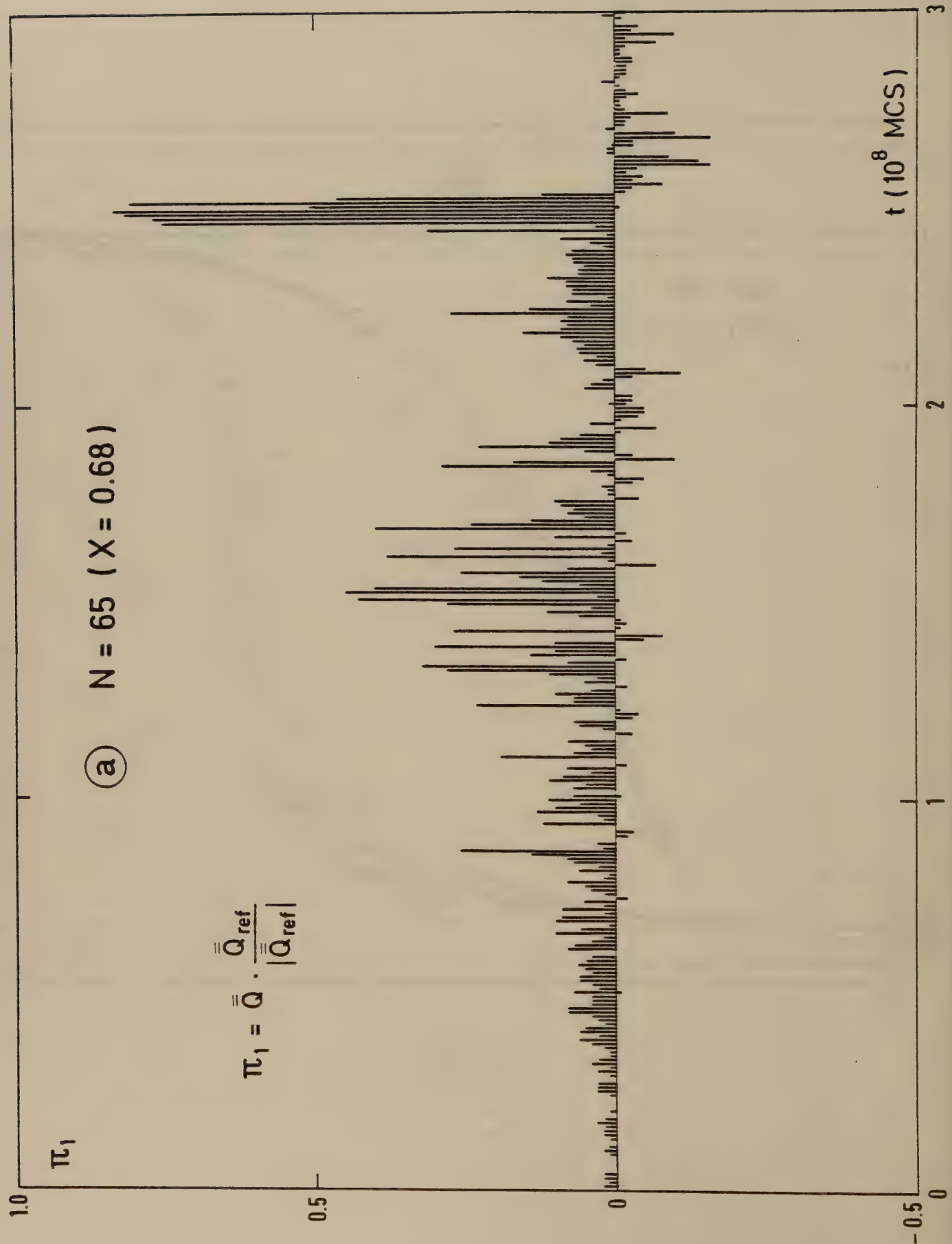


Figure 4a

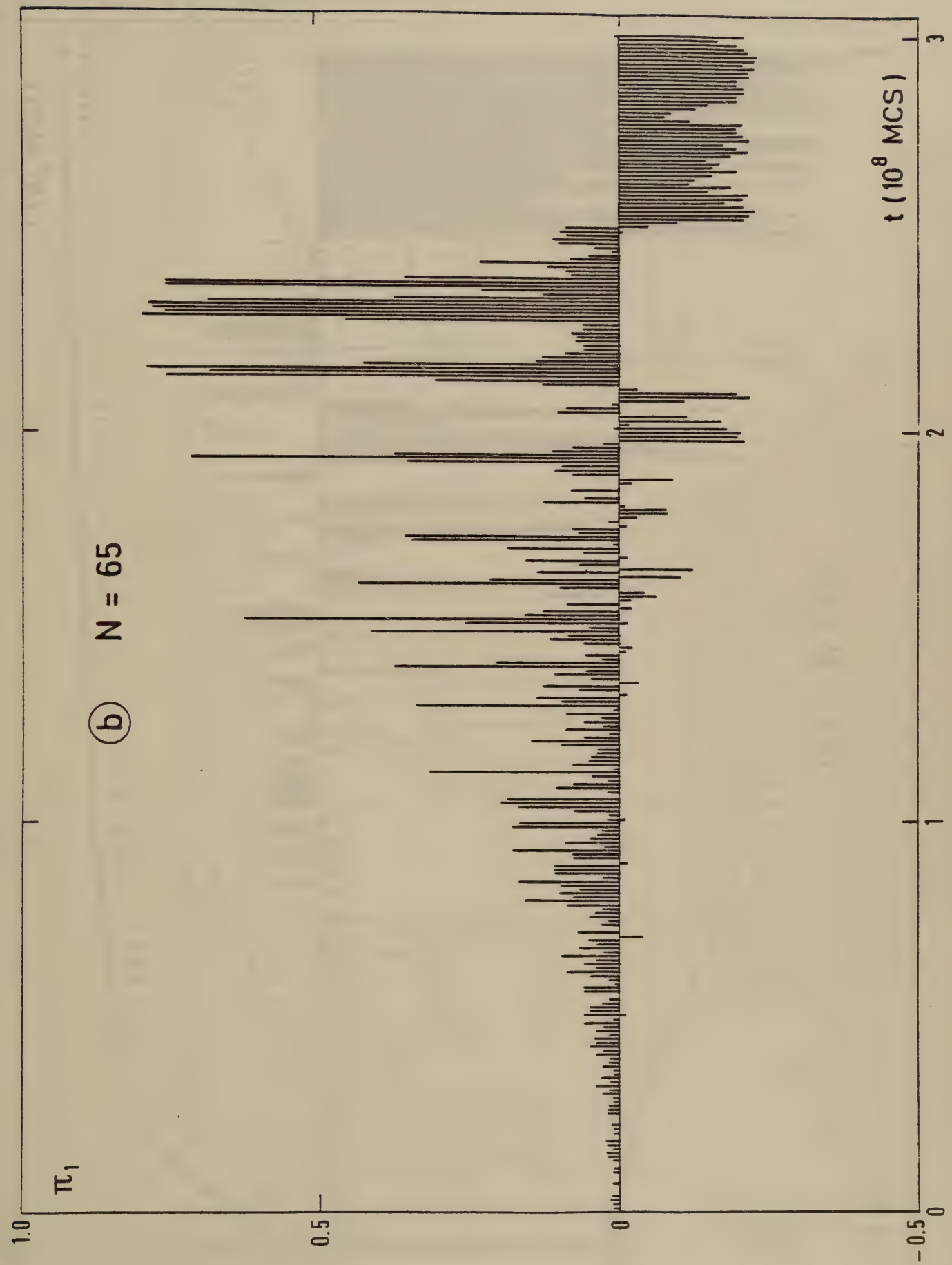


Figure 4b

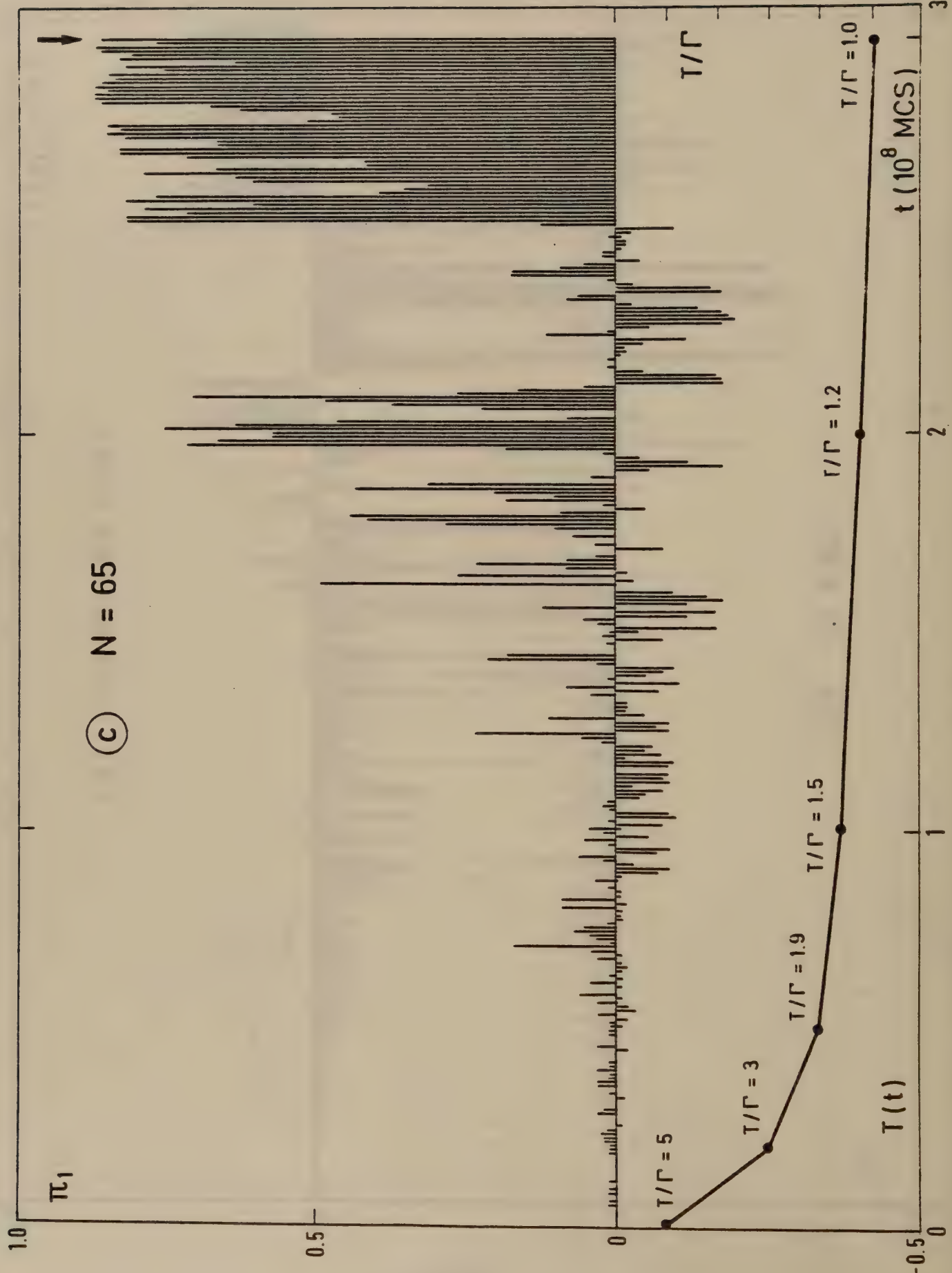

c
N = 65
π_1
1.0
0.5
0
-0.5
T/Γ
5
4
3
2
1
0
t (10^8 MCS)
3
2
1
0
T/Γ = 1.0
T/Γ = 1.2
T/Γ = 1.5
T/Γ = 1.9
T/Γ = 3
T/Γ = 5
T(t)

Figure 4c

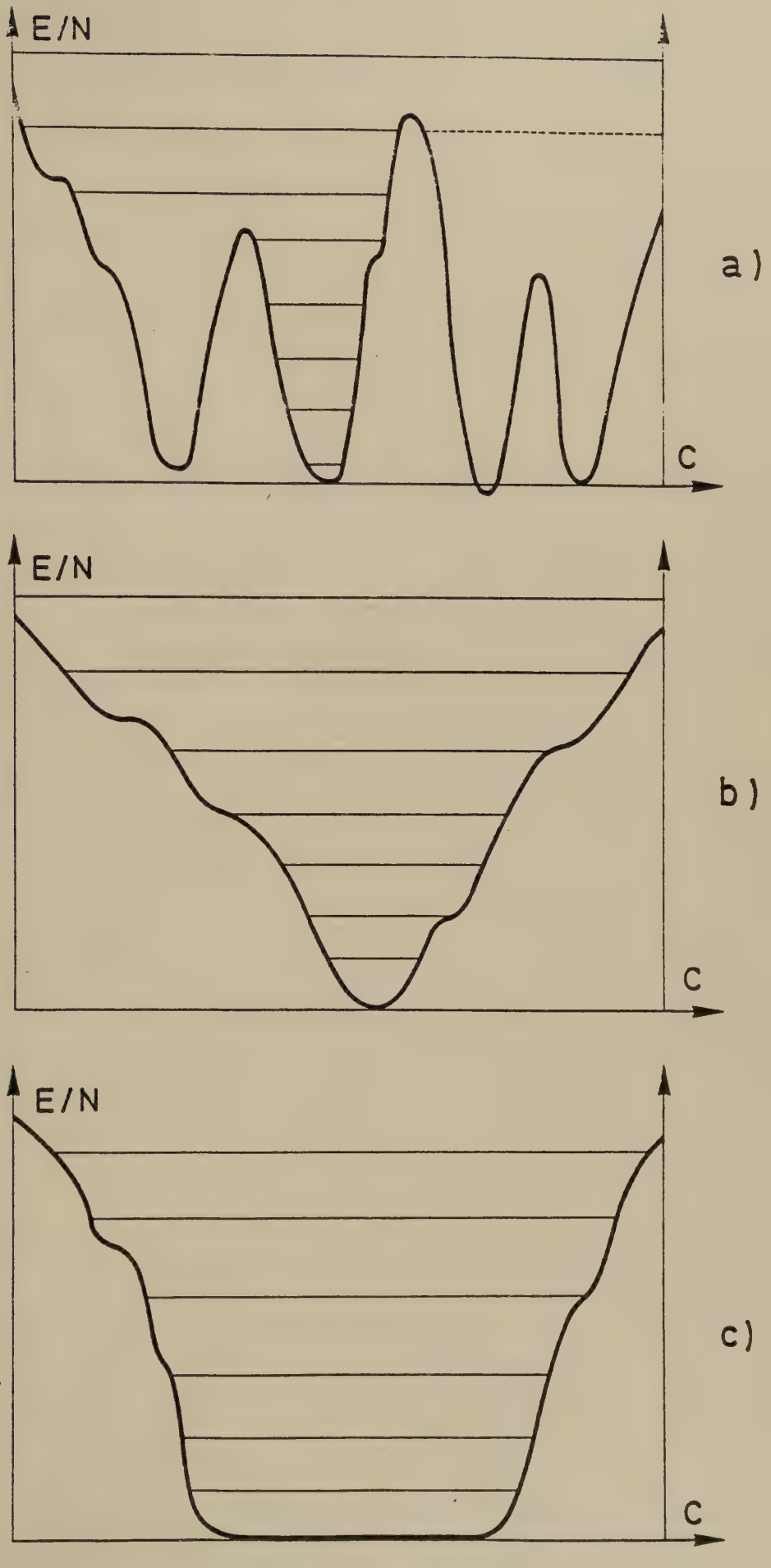


Figure 5

P A R T I E F

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

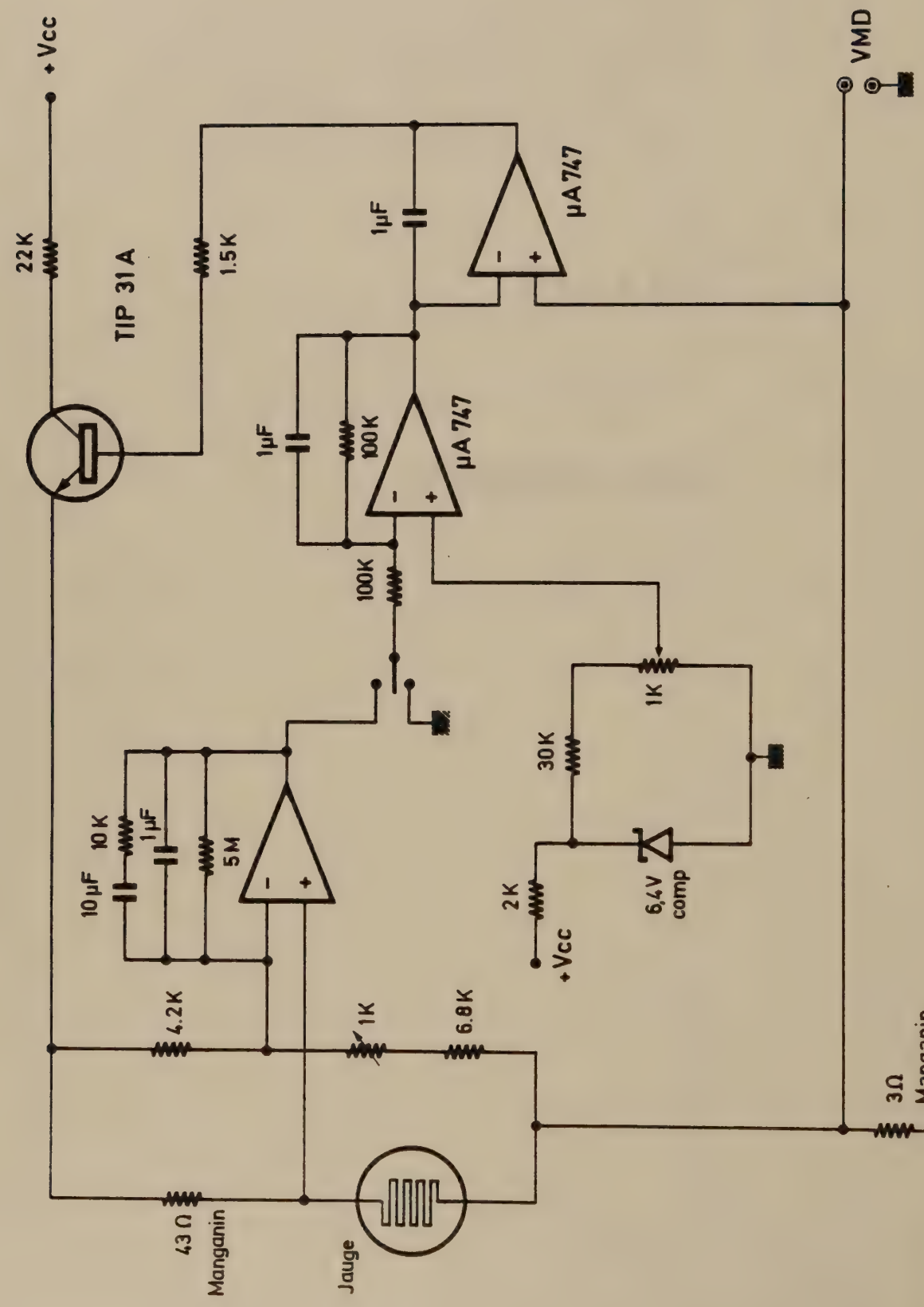


Figure F1 : Circuit régulateur de résistance pour jauge de conductivité thermique.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. PREPARATION DES ECHANTILLONS GAZEUX

Nous avons vu que, si à la température ambiante la concentration d'espèce I = 1 dans l'hydrogène est de 0.75, elle n'est que de 0.33 dans le deutérium du fait de la dégénérescence des états nucléaires. Il est donc nécessaire dans le cas du deutérium d'enrichir le gaz en espèce I = 1 pour couvrir le régime des concentrations intermédiaires. Ce processus d'enrichissement nécessite une mesure fiable et précise de la concentration des espèces impaires.

a) Mesure de la concentration des espèces impaires dans l'hydrogène et le deutérium gazeux

Cette concentration s'obtient en mesurant la conductivité thermique du gaz. On utilise le fait que les conductivités thermiques des espèces ortho et para sont différentes aux températures où la capacité calorifique rotationnelle est affectée par le caractère discret du spectre des états rotationnels de la molécule [BH39]. En effet, d'après la figure C1, à des températures correspondant environ à la moitié de l'énergie du niveau J = 1, le premier niveau excité de J pair pourra être peuplé alors que le premier niveau excité de J impair qui est situé beaucoup plus haut en énergie restera à peu près vide. En pratique on observe un maximum de différence d'environ 20% à 75K pour le deutérium et à 150K pour l'hydrogène.

La jauge de conductivité thermique que nous avons mis au point est décrite dans l'article suivant. Elle est alimentée par un circuit qui maintient sa résistance fixe, et qui régule donc la différence de température entre l'élément froid et l'élément chaud. La mesure de la conductivité thermique peut se faire alors directement en mesurant la tension électrique aux bornes de la jauge. Ce circuit est donné sur la figure F1.

ARTICLE VI

Simple thermal conductivity cell using a miniature thin film printed circuit for analysis of binary gas mixtures

M. Devoret, N. S. Sullivan, D. Esteve, and P. Deschamps

Service de Physique du Solide, et de Résonance Magnétique, C.E.N. Saclay BP N °2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Received 17 December 1979; accepted for publication 15 May 1980)

We describe a thermal conductivity cell for the measurements of the composition of binary gas mixtures. The main advantage of the cell is that its response is pressure independent in the range 20–100 Torr. The apparatus, of the parallel plate type, uses a very thin printed circuit film as the hot plate in order to achieve a fast response time. The cell was designed and operated to determine the ortho-para-composition of hydrogen gas samples but it also works reliably as an analyser of ^{3}He-^{4}He gas mixtures. In both cases the precision of the instrument is better than 10^{-2} for the mole fraction.

PACS numbers: 82.80. — d, 07.20. — n, 51.30. + i

INTRODUCTION

The thermal conductivity of a gas is a well defined and reproducible quantity whose value is a direct consequence of molecular properties. In particular, the thermal conductivity of a gas mixture depends on its composition and can be used to measure simply and inexpensively the composition of a binary gas mixture. The general principle of this measurement is the following: a known temperature difference is maintained between a "cold" element, which acts as a heat sink, and a "hot" element which loses heat to the cold element via thermal conduction through the gas. The thermal conductivity is determined by measuring simultaneously the power input to the hot element and the temperature difference between the hot and cold elements.[1]

In most common applications of thermal conductivity measurements for the determination of gas composition at STP-like conditions, a thin wire[2] or a tiny thermistor bead[3,4] is used as the hot element to minimize the response time of the apparatus by reducing its heat capacity to a minimum. However, when measurements of thermal conductivity are done at low pressures (10–100 Torr), the molecular mean free path is no longer negligible in comparison with the dimensions of the hot element.[5] The response of the cell becomes pressure dependent and this complicates the measurements when great accuracy is required. The geometry of usual hot elements is also not very favourable if large temperature gradients in the cell are needed. Convection phenomena can take place that reduce overall sensitivity, produce spurious noises and also render the measurements pressure dependent. These problems are circumvented by the use of thermal conductivity cells containing two horizontal plates which are used as the hot and cold elements.[6,7,8] With such a parallel plate type apparatus one measures effectively only the intrinsic thermal transport properties of the gas, but at the expense of large time constants (>1 h).

We faced the problem of measuring the thermal conductivity of hydrogen and deuterium at low pressures in order to monitor the ortho/para ratio in the preparation of gas samples enriched in $J = 1$ species by the alumina desorption column method.[9] The measurements had to take place every few seconds and at varying pressures of less than 50 Torr which is the pressure of the saturated first layer of hydrogen adsorbed on alumina. The measurements had to be done at liquid nitrogen temperatures where the difference in the thermal conductivity of the ortho and para species is significant. Furthermore, large temperature differences between the hot and cold elements were needed since the relative change in thermal conductivity is only of the order of 10% between the two species.

Ordinary hot wire gauges were found to be excessively pressure dependent for our purposes and the thermistor method was not practical in this temperature range. We have therefore designed a thermal conductivity cell of the parallel plate type whose hot plate is a very thin printed circuit. This cell presents almost pressure independent characteristics over a decade of pressure while having a response time of a few seconds.

I. DESCRIPTION OF THE APPARATUS

The cell consists of a thin printed circuit, which acts as the hot element, placed between two cylindrical copper blocks which are bolted together (see Fig. 1). The cell is immersed in a liquid nitrogen bath to keep the cell walls at a well defined temperature. A tin joint squeezed between the two copper blocks provides the vacuum seal. Electrical connections are made through vacuum tight glass feedthroughs. The tubes for the admission and pumping of the gas samples are made of brass and are soft soldered to the body of the cell. We tried to avoid any porous joints in our design and all surfaces inside the cell were cleaned thoroughly in order to minimize degassing.

The printed circuit (see Fig. 2) was made from a copper–kapton[10] laminate manufactured by Fortin Inc.[11] The characteristics of the film are

Kapton: thickness 25 μm; thermal conductivity at 300 K: 1.56 mW K^{-1} cm^{-1}.

 0034-6748/80/091220-05$00.60 © 1980 American Institute of Physics

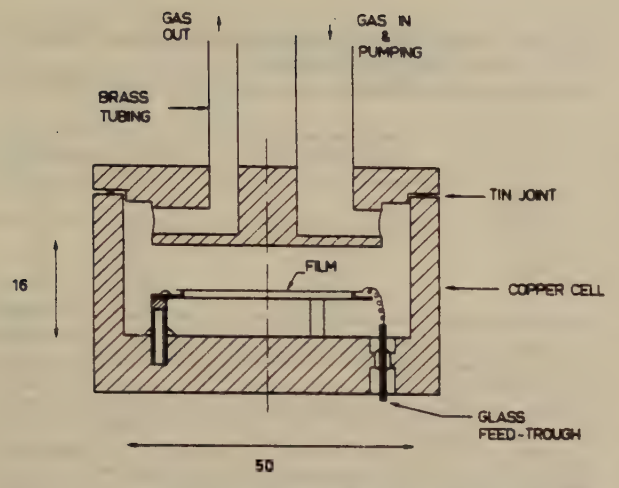


FIG. 1. Cut away view of the cell along a diameter showing assembly of various parts. All dimensions are in mm. Two tubings are necessary in order to sweep the sample gas across the film when fast measurements are made. Otherwise, only the large tubing is used for filling and emptying the cell.

Copper: thickness 5 μm; purity 99.8% (electrolytic deposition).

The printed circuit consists of a path of copper of rectangular cross section (width 50 μm, thickness 5 μm) which is 2.6 m long and covers a rectangular area of 2.63 cm^2 in a rectangular zig-zag pattern. This circuit was made according to three main requirements:

(i) uniform heating of the film;
(ii) maximum resistance of the circuit which is used both as a heating device and a temperature sensor (the higher the resistance, the greater the sensitivity of the temperature measurements), and
(iii) maximum power density for the heating.

The circuit was made according to the standard procedure for the fabrication of prototype printed circuits: resin coating,[12] exposure to uv light through a mask and finally, a ferric chloride etching by pulverization. The most delicate item in the process was the mask which was made by the photography department of the laboratory. In order to achieve a very high precision for the mask a large 80 × 80 cm blueprint was made using a standard transfer technique for printed circuits. The blueprint was reduced optically 40 times in three steps. Polyester films were used to avoid any deformation. All steps of the photoengraving process were done under normal atmosphere using the standard facilities for the fabrication of printed circuits available in most physics laboratories. Care was taken to brush away dust particles from the surfaces exposed to light. These dust particles are the limiting factor for the precision of the circuit. After the etching, the circuit was inspected under a 50× microscope to verify that the average width of the copper path was constant over the area of the film. Some local irregularities (see photograph) in the width of the path were tolerated in view of the large thermal conductivity of copper which helps to reduce the temperature inhomogeneity across the film. Two fine copper wires (80 μm o.d.) are soft soldered on the film under a microscope and are used as electrical leads. No effort was made to cover the circuit with a protective coating.

For its operation as a hot element, the printed circuit was soft soldered on an iron ring whose thermal contraction is small enough to keep the film under tension at liquid nitrogen temperatures. The iron ring was in turn soft soldered onto three copper posts to achieve good mechanical rigidity and thermal anchoring. The heat leaks through the ring, the electrical leads and by radiation amount to one percent of the heat flow by conduction through the gas as was measured by pumping the cell to a secondary vacuum ($p < 10^{-4}$ Torr).

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE AND RESULTS

Although in most instruments designed to measure the composition of a gas mixture two or four thermal conductivity cells are assembled in a bridge to measure only a differential effect between a reference gas and the gas mixture under investigation, we have performed absolute measurements with only one cell. We could thus establish that the response of the cell over a significant range of pressure and temperature depended

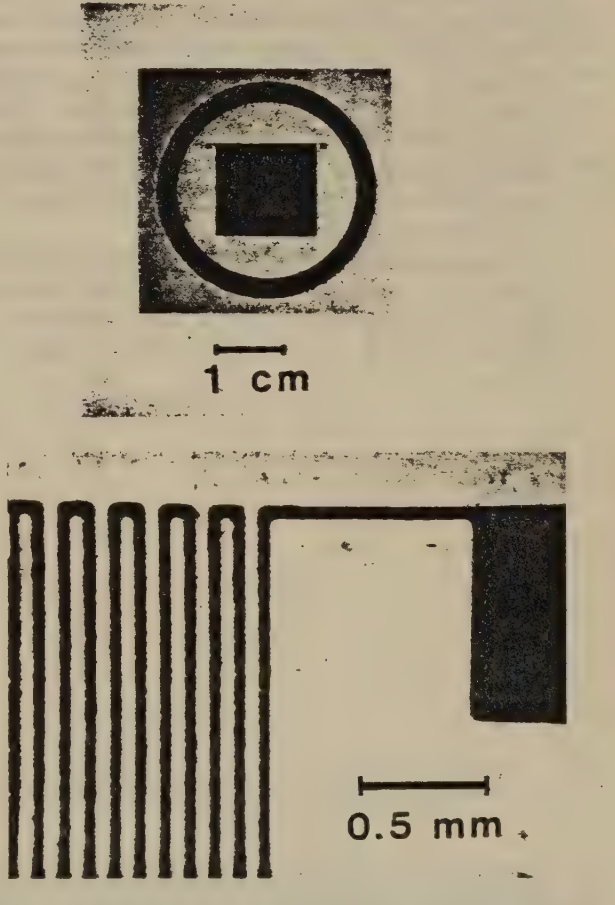


FIG. 2. Photographs of the thin film printed circuit. The enlarged portion shows the precision of the etching (the width of the path is 50 μm).

only on the thermal conductivity of the gas. This property is important for the maximization of the signal to noise ratio and for the calibration of the cell during the analysis of a gas mixture. The absolute thermal conductivity measurements were reproducible to better than 5.10^{-4} (over a day) and we were thus able to measure the composition of mixtures of ortho and para hydrogen to within 1%. A better sensitivity could be achieved by means of differential measurements which would reduce some systematic errors but at the expense of increased apparatus complexity and cost.

We have operated the cell in a manner similar to that of a hot wire cell since only one resistive element—the printed circuit—is used both as a heating device and a temperature sensor. A regulated power supply ($0 < V < 15$ V, $\Delta V/V \leq 10^{-5}$) was connected to the printed circuit using the electrical leads shown in Fig. 1. A digital multimeter (Fluke, model No. 8600 A) was placed in series in the circuit to measure the current flowing through the circuit. The voltage across the resistance of the circuit was measured with an identical multimeter. The power input to the printed circuit and its resistance can be deduced from these simultaneous electrical measurements. We did not attempt to use bridge techniques for these measurements since the precision and reproducibility of the digital multimeters (0.1%) were adequate in view of other experimental errors.

The temperature difference ΔT (~30 K) between the hot and cold plates was deduced from the resistance of the calibrated copper circuit (40–70 Ω). The heat flow $\dot{Q}$ (~200 mW) leaving the hot plate by conduction through the gas was obtained from the electrical power input corrected for heat leaks through the support and by radiation (see Sec. I).

The dependence of $\dot{Q}$ on pressure of the sample gas for a fixed ΔT is shown in Fig. 3. The pressure dependence of $\dot{Q}$ in the range 30–90 Torr is small enough to allow measurements of the ortho/para ratio in hydrogen with

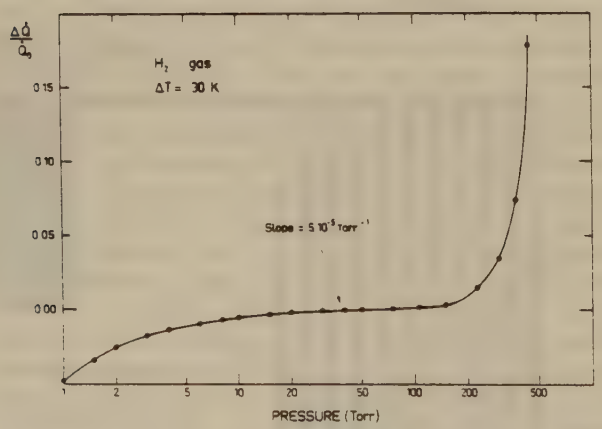


FIG. 3. Pressure dependence of the applied electrical power required to maintain a fixed temperature difference $\Delta T = 30$ K between the film and the cell walls. Normal hydrogen gas sample. No effort was made to measure the pressure with precision (better than 5%) since we only wanted to establish the existence of a plateau in the range 10–100 Torr.

TABLE I.[a] Comparison between the measured thermal conductivities and the values found in the literature.

Gas	λ_{av} This experiment	λ_{av} Other experiments	
$n-H_2$	1	1	(i)
$p-H_2$	1.132	1.122	(i)
^4He	1.099	1.109	(ii)
Ne	0.339	0.327	(ii)

[a] Since the cell cannot be used to perform precise absolute measurements, the thermal conductivities have been normalized by taking the thermal conductivity of normal hydrogen ($n-H_2$) as unity. $n-H_2$ is the equilibrium mixture (75% ortho) obtained at or above room temperature. Neither pure ortho H_2 nor pure para H_2 can be obtained in thermal equilibrium and therefore be used as references. (i): measurements taken from Ref. 8; (ii): measurements taken from W. G. Kannuluik and E. H. Carman, Proc. Phys. Soc. (London) **65B**, 701 (1952). In (i) and (ii) the authors claim that the accuracy of their absolute measurement of thermal conductivity is 1%.

a precision of 1% without any correction. The pressure dependence of $\dot{Q}$ at low pressure is due to mean free path phenomena[13] and the sudden rise of the curve around 200 Torr is thought to be caused by convection phenomena. The value of $\dot{Q}$ at the point of minimal slope on the curve was taken as the true heat flow due to conduction through the gas in the continuum limit where thermal conductivity is independent of pressure. Corrections due to heat leaks were of course taken into account.

The average thermal conductivity λ_{av} of the gas in the temperature interval $T_0 < T < T_0 + \Delta T$ where T_0 is the temperature of the cell walls can be computed from

$$\dot{Q} = \lambda_{av}\,(T_0, \Delta T)\, G\, \Delta T, \qquad (1)$$

where G is a geometrical factor depending only on the shape of the cell. In the first approximation G is given by $4A/d$, where A is the area of the printed circuit and d the distance between the two cold flat cell walls. However, the correction factor for this first approximation is important because of end effects and it is difficult to calculate exactly. We have determined this correction factor from our measurements of normal hydrogen and the tabulated values of thermal conductivity for this gas which has been studied extensively.[8] The correction factor was found to be 0.565.

The thermal conductivities of para hydrogen (see below for the preparation of this gas) ^4He and neon measured by the system are listed in Table I together with reference values given for comparison. The agreement between the measured and reference values is good, showing that any parasitic effect perturbing the measurements is small. An experiment was also performed to check that convection effects were indeed negligible. We have measured the thermal conductivity of normal hydrogen at 40 Torr with ΔT ranging from a few degrees to 45 K. The measured average thermal conductivities were plotted against those calculated from the data given by Roder and Diller[8] (see Fig. 4). No significant departure from a straight line is found;

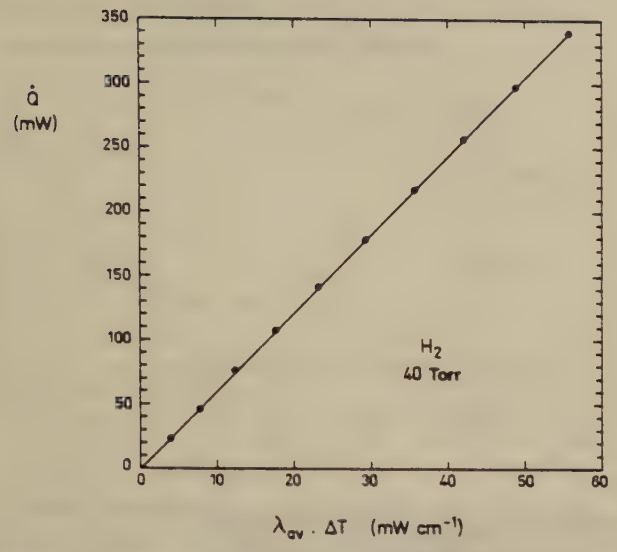


FIG. 4. Comparison between the measured power $\dot{Q}$ and the average $\int T_{hot}/T_{cold}\ \lambda(T)\,dT$ computed from the data of Ref. 8. The straight line corresponds to Eq. (1) in the text.

this indicates that in these experimental conditions, the onset of a convective instability is outside this temperature range. It was important for our measurements of ortho-para composition that the cell could operate at a temperature difference ΔT of the order of few tens of kelvin without leaving the diffusive regime of conduction, since in hydrogen the difference in thermal conductivity between the ortho and para species increases from 6% at 80 K to more than 20% at 150 K. When one operates between 77 and 107 K, the effect measured is sufficient to avoid regulating the temperature of the cell walls near the optimum value of 150 K.

In order to test the performance of the cell in operation as a composition analyser we have measured the thermal conductivities of known mixtures of ortho and para hydrogen. The mixtures were prepared from normal hydrogen (75% ortho) and from pure parahydrogen obtained by condensing normal hydrogen on a catalyst (chromic oxyde gel) at 20 K for two hours. The samples were prepared by condensing known mole numbers of normal and parahydrogen on a cold finger plunged in liquid helium. The quantities of gas condensed on the cold finger were measured with a Barocell electronic manometer (which was accurate to better than 1 part in 10^4) and a thermally insulated reservoir (volume ~ 1 l) whose temperature (±0.1 K) could be read by a simple mercury thermometer. Concentration gradients in the gas samples were avoided by evaporating and recondensing the mixtures many times prior to measurements of thermal conductivity. We also checked that no significant conversion of the ortho and para species took place either in the preparation of the samples or during the measurements. On one occasion we have kept normal hydrogen in the thermal conductivity cell during 12 h. Although the equilibrium concentration at 77 K is 50%, no change in thermal conductivity due to conversion of the gas inside the cell could be detected. We thus claim an accuracy better than 1% in the concentration of our samples. All the thermal conductivity measurements of these samples were carried out at constant ΔT in order to have values of $\dot{Q}$ directly proportional to λ_{av}. Our results (Fig. 5) are in agreement with the theoretical prediction that the thermal conductivity should carry linearly with the composition of the mixture: as far as thermal transport is concerned, the two species differ only by their specific heat.

We have also used the instrument as a ^{3}He–^{4}He composition analyser as this is of practical interest in the operation of a dilution refrigerator. We have prepared several mixtures of ^{3}He and ^{4}He according to the same procedure that was described above for hydrogen. The only difference was that we placed a few grains of charcoal in the cold finger in order to cryopump successively the known fractions of ^{3}He and ^{4}He. The charcoal inside the cold finger was carefully baked at 400 K under vacuum for one hour. Concentration gradients in our samples were avoided by mixing the gases at room temperature using the charcoal pellets as stirrers.

The results of the thermal conductivity measurements are plotted in Figs. 6(a) and 6(b). Two features were observed:

1. The ratio of the thermal conductivity of pure ^{3}He and ^{4}He deviates from the value $\sqrt{m_4/m_3} = 1.520$ that one obtains in a simple model of a hard sphere gas, the ^{3}He and ^{4}He atoms being treated as spheres of the same dimensions but of masses m_3 and m_4. This model predicts that the average thermal conductivity of a monoatomic gas should vary as $\sqrt{m}$, where m is the atomic mass. The experimental value $\lambda_3/\lambda_4 = 1.147$ is in

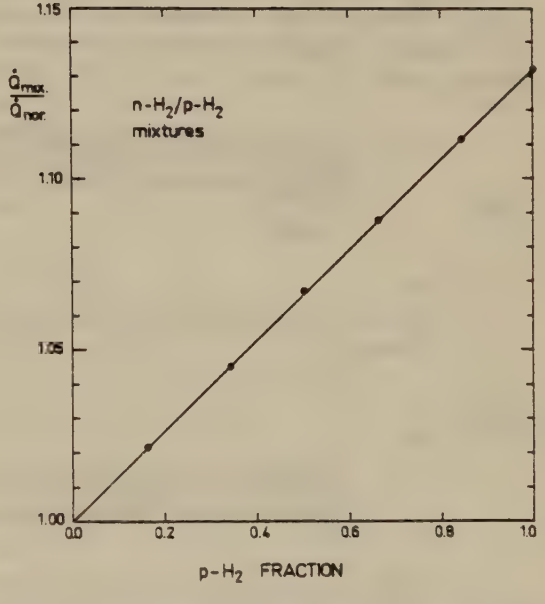


FIG. 5. The dependence of the power input to the film on the composition of mixtures of normal and para hydrogen. The straight line corresponds to the theoretical prediction that the thermal conductivity of the mixture should vary linearly with its composition. The temperature difference ΔT between the hot and cold plates was 30 K.

agreement (±0.001) with a more refined calculation[14] in which i) the atoms are considered as point centers of forces interacting through a Lennard–Jones potential, and ii) the collisions are treated quantum mechanically.

2. The thermal conductivity of the ^{3}He–^{4}He mixtures is not a linear function of composition but presents a downward curvature. The departure from the linear law is plotted in Fig. 6(b). The experimental points are almost fitted by an approximate theoretical function[15]

$$\frac{\lambda_{mix}}{\lambda_4} = \frac{x_3}{x_3(\lambda_4/\lambda_3) + x_4(\lambda_4/\lambda_{34})} + \frac{x_4}{x_4 + x_3(\lambda_4/\lambda_{43})}$$

with one adjustable parameter $\lambda_4/\lambda_{34} = \lambda_3/\lambda_{43} = 0.941$. Although it seems that a better fit ought to be sought in order to explain the asymmetry of the data points in Fig. 6(b), the above relation is sufficient if one is interested in measurements of the composition of a ^{3}He–^{4}He mixture with a precision of 1%.

The cell can of course also be used for the analysis of other binary gas mixtures which in general presents less difficulties than the analysis of ^{3}He–^{4}He or ortho-para H_2 gas mixtures, in view of the large differences in the thermal conductivities of dissimilar gases—for example $\lambda(N_2)/\lambda(A) = 1.47$ (at 300 K) as compared to $\lambda(^3He)/\lambda(^4He) = 1.147$ (at 77 K). We have indeed tested the cell as an analyser of argon–nitrogen mixtures maintained at room temperature using an oil bath. As expected the precision of the measurement of the composition of the mixtures was almost three times higher than for ^{3}He–^{4}He mixtures.

When the cell is in operation as a fast responding composition analyser at low pressures, the measurements can be greatly simplified by using an electronic circuit which consists of a current source that is regulated to maintain a constant resistance in the printed circuit. In this way the variations of current in the cell are directly proportional to the variations of thermal conductivity due to variations of concentrations. Although we have used the cell to determine the composition of inert gas mixtures, this thermal conductivity cell may also be useful for pressure measurements in the range 10^{-1}–10^{-4} Torr because of the particular pressure dependence of the cell response.

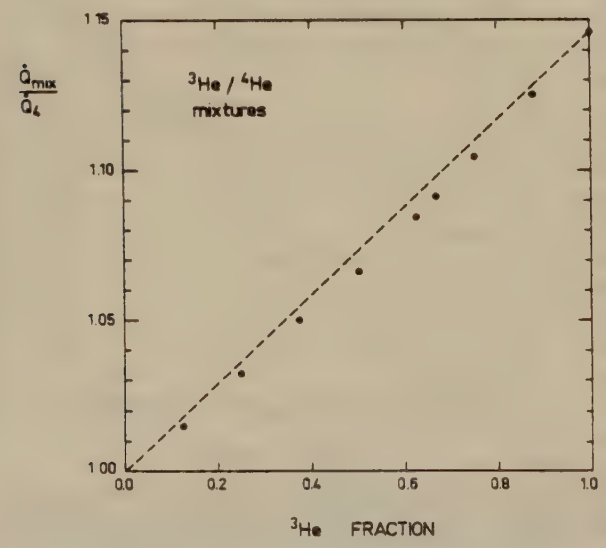


FIG. 6. (a) Plot of the power input to the film against the composition of mixtures of ^{3}He and ^{4}He (ΔT = 30 K). The power input for pure ^{4}He has been normalized to unity. The dotted line corresponds to a linear variation with composition.

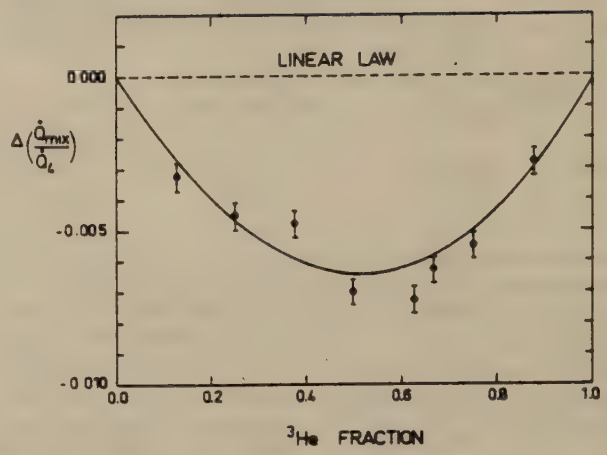


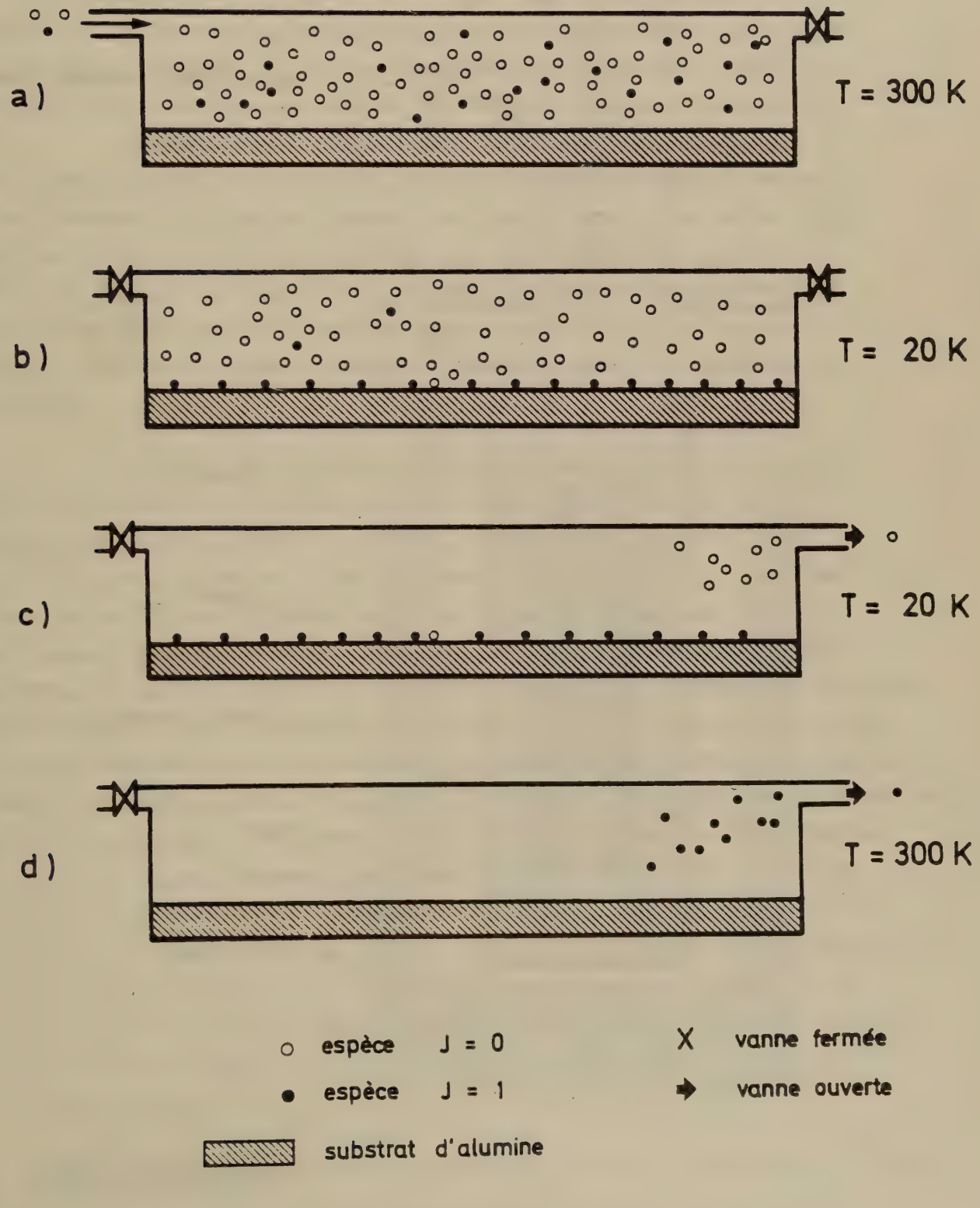
FIG. 6. (b) Plot of the deviation of the experimental value of the thermal conductivity of ^{3}He–^{4}He mixtures from a linear law as a function of composition. The vertical scale is enlarged in comparison with (a) making it possible to appreciate the fit of the experimental data by a theoretical curve.

ACKNOWLEDGMENTS

We are particularly indebted to G. Deville with whom we collaborated in the fabrication of the printed circuit. We are very grateful to M. Dewiere of the photography department for the preparation of the mask. We have also benefited from interesting discussions with F. I. B. Williams and P. L. Bergé.

[1] N. V. Tsederberg, *Thermal Conductivity of Gases and Liquids* (Technology P., Cambridge, Mass., 1965), p. 2–31.
[2] G. Jessop, J. Sci. Instrum. **43**, 777 (1966).
[3] W. A. Wakeham, J. Phys. E **4**, 443 (1971).
[4] A. B. Littlewood, *Gas Chromatography* (Academic P., New York, 1970), Chap. 10.
[5] At 100 K and 50 Torr, ^{4}He atoms have a mean free path of about 1 μm. See J. O. Hirshfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley, New York, 1954), Chap. 1, Sec. 2.
[6] A. Michels and A. Botzen, Physica **18**, 605 (1952).
[7] W. P. Teagan and G. S. Springer, Rev. Sci. Instrum. **38**, 335 (1967).
[8] H. M. Roder and D. E. Diller, J. Chem. Phys. **52**, 5928 (1970).
[9] D. A. Depatie and R. L. Mills, Rev. Sci. Instrum. **39**, 105 (1968); W. N. Hardy, I. F. Silvera, and J. P. Mc Tague, Phys. Rev. B **12**, 753 (1975).
[10] Kapton is a registered trademark (Dupont de Nemours) for a polyimide.
[11] Fortin Laminating Company, 1323 Truman Street, San Fernando, California 91340.
[12] Europrim Ref. DS20 and CLD20, Bd du Lycée 92170 Vanves (France).
[13] S. Dusham, *Scientific Foundation of Vacuum Technique* (Wiley, New York, 1965), pp. 45–53.
[14] J. De Boer and R. B. Bird, Physica **20**, 185 (1954).
[15] S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non Uniform Gases* (Cambridge P., Cambridge, Mass., 1970), p. 109.

Figure F2 : Schématisation des étapes du processus d'enrichissement en espèce de J impair.



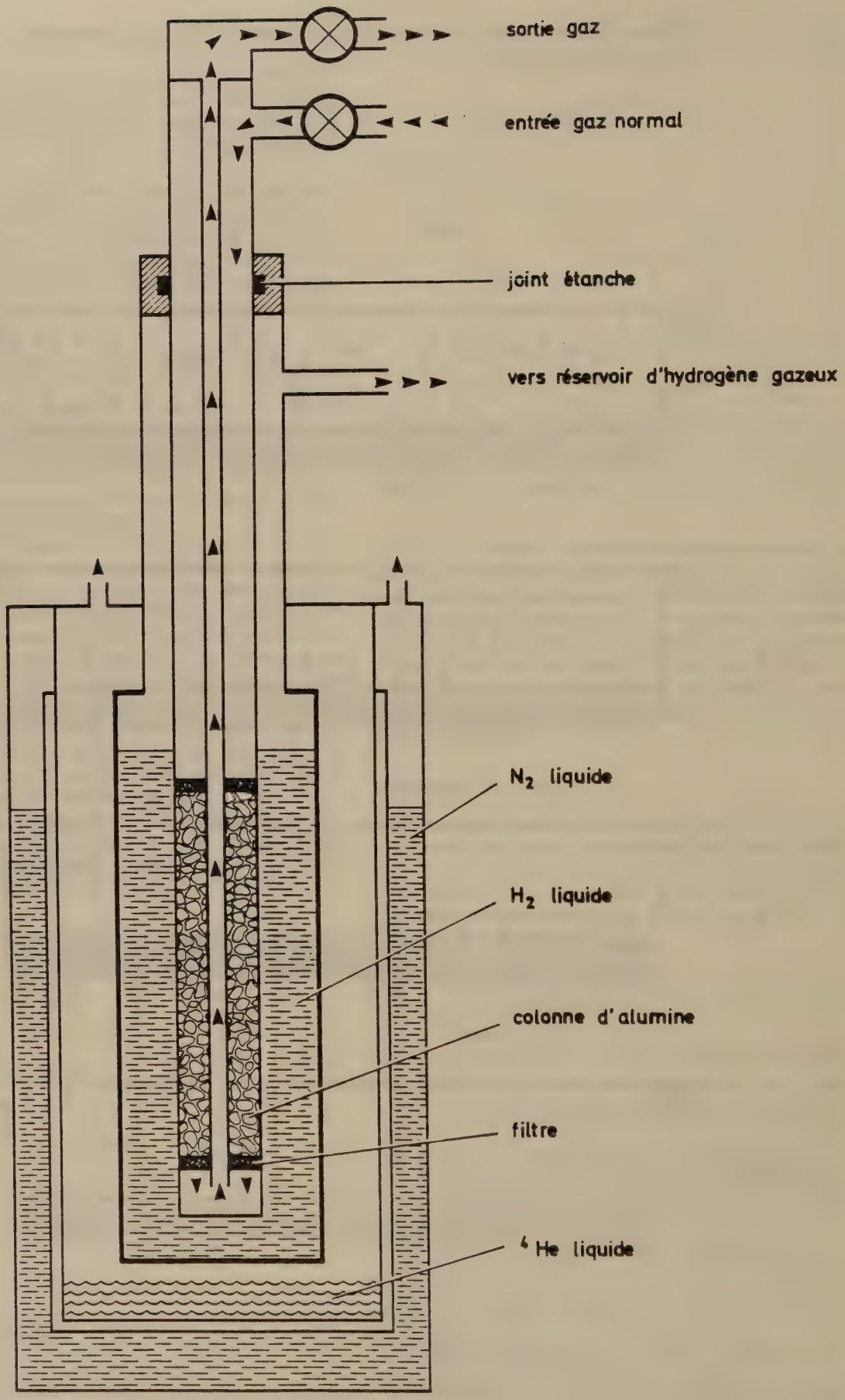


Figure F3 : Schéma de la colonne de séparation des espèces ortho et para.

b) Processus d'enrichissement en espèce J impair

On utilise pour cet enrichissement le phénomène d'adsorption préférentielle des espèces J = 1 sur un substrat d'alumine, à 20K [CCJ58][DM68]. Celles-ci sont en effet soumises, sans doute à cause du gradient de champ électrique règnant à la surface de l'alumine à un potentiel attractif plus important que les molécules J = 0 [SN76]. On peut donc déposer l'orthohydrogène ou para deutérium sur l'alumine, pomper le gaz résiduel, riche en espèce J = 0 et recueillir les espèces J = 1 en réchauffant l'alumine. Ces étapes sont schématisées sur la figure F2. En pratique nous avons utilisé la colonne décrite sur la figure F3 qui présente l'avantage de pouvoir effectuer des séparations successives en continu. La colonne est remplie d'alumine (fournisseur Alcoa) préalablement chauffée sous vide à 120°C pour éliminer les gaz adsorbés. Elle coulisse dans un joint étanche qui forme l'entrée d'un réservoir d'hydrogène liquide. Pour des raisons de sécurité, l'hydrogène liquide est produit *in situ* à partir d'hydrogène gazeux et d'hélium liquide. La température du bain d'H_2 liquide est régulée par un capteur de pression qui mesure la pression de vapeur au-dessus du bain et par une résistance chauffante enroulée autour du réservoir de liquide.

La colonne est utilisée de la manière suivante : dans une première étape pendant laquelle la colonne est plongée dans le bain d'H_2 liquide on y fait circuler un courant de gaz normal (pureté = $5\ 10^{-5}$) sous pression moyenne de 30 mb, la chute de pression du fait de l'impédance de la colonne d'alumine étant de 40 mb. La concentration du gaz qui ressort en aval est analysée par la jauge de conductivité thermique. Au début le gaz qui ressort est pauvre en espèce J = 1 du fait de l'adsorption préférentielle de cette espèce sur l'alumine. Au bout de quelques minutes la concentration ortho/para revient à sa valeur d'équilibre, ce qui signale que la surface du substrat d'alumine est saturée d'hydrogène (ou de deutérium), et on ferme le robinet d'admission. Alors commence la deuxième étape pendant laquelle on retire lentement la colonne du bain d'hydrogène. La partie supérieure de la colonne d'alumine se réchauffe, et le gaz adsorbé riche en espèce J = 1 est évacué en passant par la partie de la colonne restée froide : il en résulte un enrichissement supplémentaire du reste du gaz adsorbé. Le processus est cumulatif et la dernière fraction du gaz recueilli est très riche en espèce J = 1. Nous avons pu atteindre 0.98 pour $o-H_2$ et 0.85 pour $p-D_2$.

2. ENSEMBLE CRYOGENIQUE

Les températures relativement basses d'apparition de l'ordre

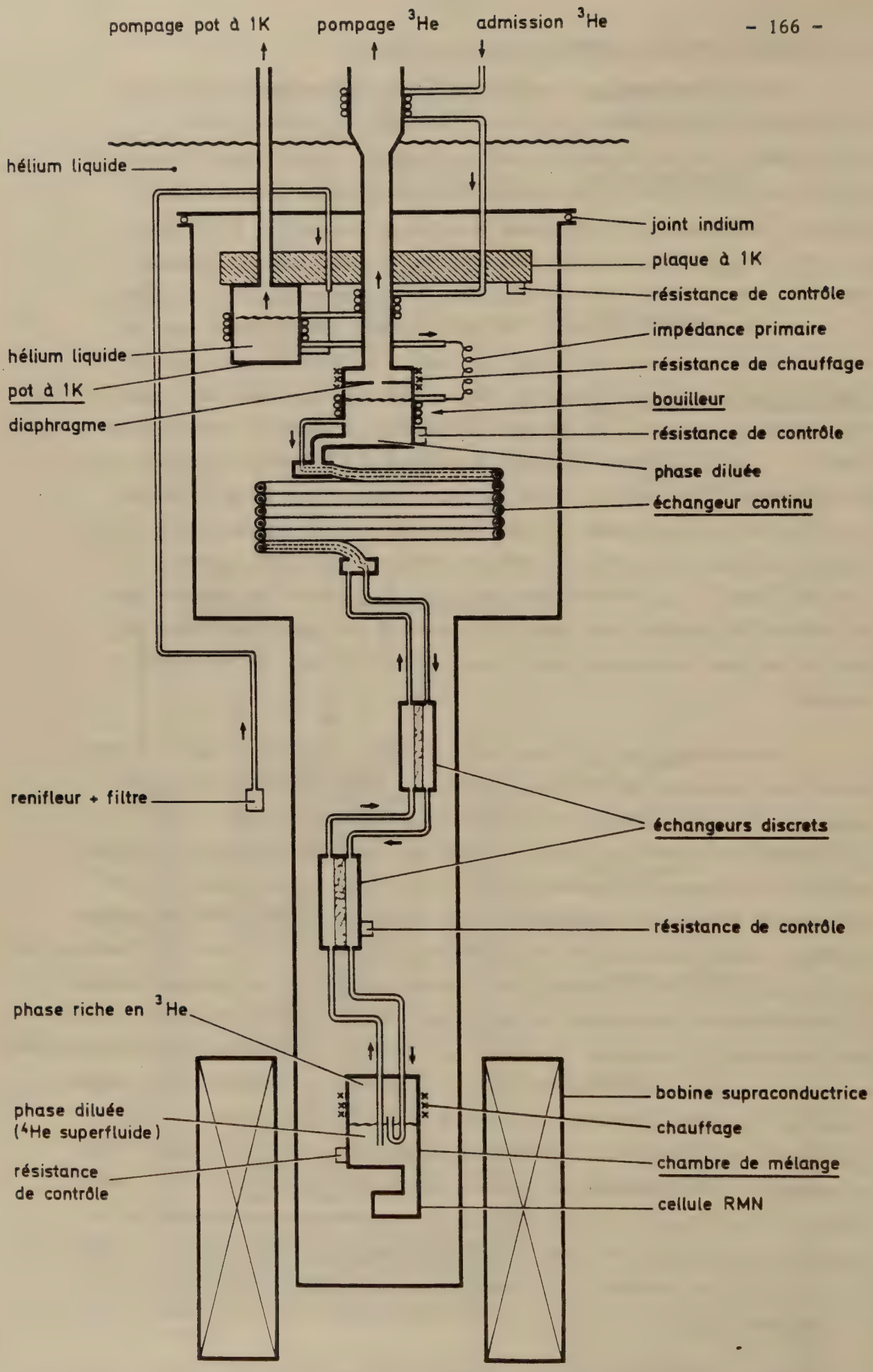


Figure F4 : Schéma du réfrigérateur à dilution ^{3}He/^{4}He.

orientationnel dans les mélanges ortho para de concentrations intermédiaires nécessitent pour être atteintes un réfrigérateur à dilution $^3He/^4He$. Le schéma de cet appareil, qui a été réalisé au laboratoire, est donné sur la figure F4. Il comprend un échangeur continu et deux échangeurs discrets au cuivre fritté . Dans le cas d'échangeurs parfaits la puissance frigorifique d'un tel réfrigérateur est donnée par [B76]:

$$\dot{Q} = k \dot{N}_3 T^2$$

avec

$$k = 83 \ J \cdot mole^{-1} K^{-2}$$

où T est la température de la chambre de mélange et $\dot{N}_3$ le débit molaire d'^3He. Ces considérations de puissance sont importantes pour les échantillons d'hydrogène puisque la conversion ortho-para produit un flux thermique appréciable de l'ordre de 20 µW pour un échantillon de $10^{-1} cm^3$ (à X = 0.75, cf table B1). Cela implique une circulation d'^3He d'au moins 25 µm mole/s à 100 mK. En pratique nous avons une circulation de 30 µ mole/s qui est déterminée par le débit de la pompe, une Alcatel 12 m^3/heure. Pour les échantillons de deutérium le problème de puissance est beaucoup moins crucial puisque le flux thermique dû à la conversion est environ 1000 fois plus faible.

Nous avons pris un soin particulier pour assurer un bon contact thermique entre l'échantillon et la chambre de mélange. Le schéma de la cellule porte échantillon est donné sur la figure F5. La cellule est remplie par une natte de cheveux de cuivre (ϕ : 10 µm) qui est soudée à un bouchon de cuivre. Ce bouchon est ancré thermiquement à la chambre de mélange par un doigt de cuivre. Après la soudure, la natte est défaite pour former une pelote qui remplira la cellule de façon homogène. Le corps de la cellule est en Kel-F et l'étanchéité avec les bouchons de cuivre est réalisée par un film de graisse sans protons (Voltalef 90, Ugine Kuhlman) et par la contraction thermique du Kel-F.

L'hydrogène solide est préparé à partir d'un volume d'environ 0.11 d'hydrogène gazeux stocké dans un réservoir dont la pression est contrôlée par un manomètre et qui communique par un capillaire avec la cellule porte échantillon. La condensation du gaz dans la cellule s'effectue en introduisant du Néon dans le vide d'isolement du réfrigérateur à dilution

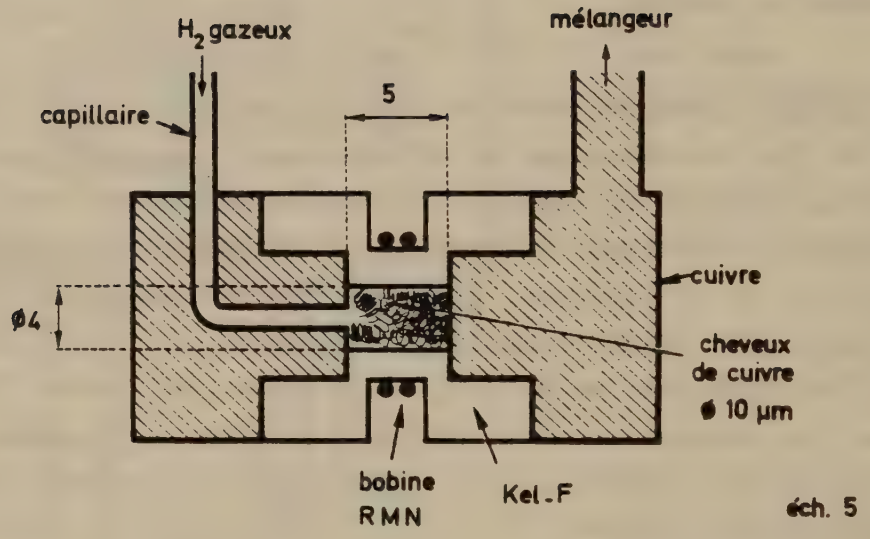


Figure F5 : Coupe de la cellule porte échantillon.

et en transférant goutte à goutte de l'^{4}He liquide dans le fond du cryostat refroidi préalablement à 77K. Un gradient thermique est ainsi créé dans le corps du réfrigérateur, la cellule étant la partie la plus froide. L'échantillon gazeux condense alors lentement (1/2 heure environ) et le liquide vient remplir l'espace entre les cheveux de cuivre. Une fois le gaz entièrement condensé, on introduit dans le vide d'isolement de l'^{4}He pour augmenter rapidement le contact thermique avec le fond du cryostat. Lorsque tout le cryostat est à 4K le gaz d'échange est pompé et la circulation du mélange ^{3}He - ^{4}He est mise en route.

La descente en température jusqu'à quelques centaines de mK prend 2-3 heures. La température de la chambre de mélange est contrôlée par une résistance Speer de 220 Ω à la température ambiante. Cette résistance a été étalonnée à basse température par le signal d'absorption RMN de deutérium, signal dont la surface est inversement proportionnelle à la température.

3. SYSTEME RMN

Le champ extérieur est créé par une bobine supraconductrice Thomson-Brandt 5T, 2.6 kG/A, que nous avons fait fonctionner en mode persistant à 2.5T. Aucune dérive du champ n'est observable sur une période de quelques jours. L'homogénéité de la bobine est de 10^{-5} sur la longueur de l'échantillon.

Le montage du spectromètre RMN est donné sur la figure F6. Il s'agit du montage classique en Q-mètre. Nous avons opéré à bas niveau pour minimiser les effets de saturation. Le générateur RF (Hewlett Packard) était modulé en fréquence par un signal triangulaire. Nous avons utilisé deux amplificateurs RF à transistors accordés l'un autour de 100 MHz (pour l'hydrogène) et l'autre autour de 25 MHz (deutérium). Le signal de sortie, après détection, est envoyé soit à un lock-in, soit à un analyseur multicanaux. Dans le cas du lock-in qui fournit la dérivée du signal d'absorption, le champ était modulé à 200 Hz avec une amplitude de 0.5 G par une bobine annexe enroulée sur l'enceinte du vide d'isolation. Dans le cas de l'accumulation des spectres effectuée en champ fixe à l'aide de l'analyseur multicanaux, la ligne de base était corrigée en en soustrayant un signal obtenu avec un champ additionnel

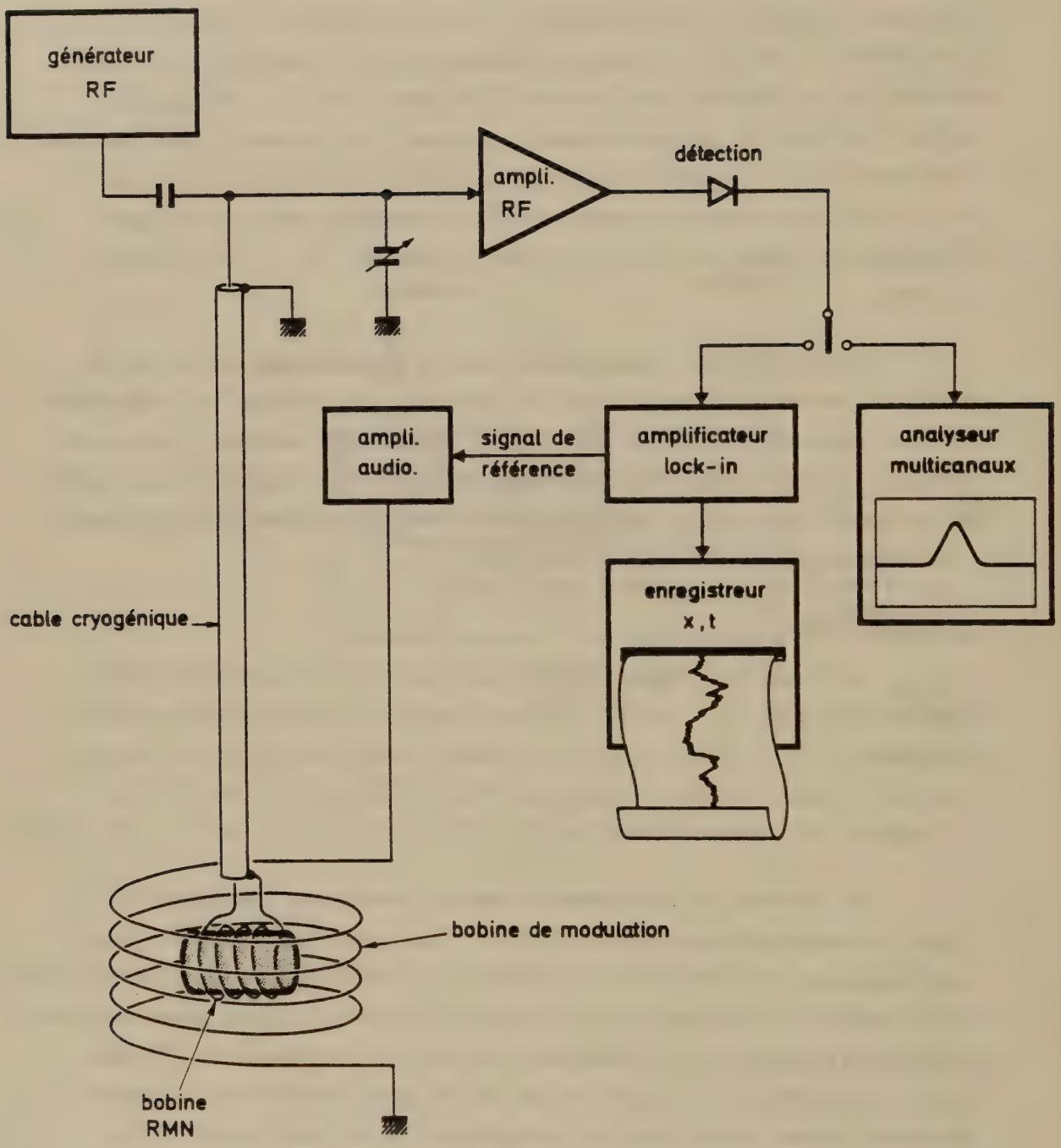


Figure F6 : Schéma du spectromètre RMN.

déplaçant le signal en dehors de la plage de balayage en fréquence.

P A R T I E G

CONCLUSION

CONCLUSION

1. RESULTATS PRINCIPAUX

Nous avons mis en évidence une nouvelle région dans le diagramme de phase concentration-température des mélanges solides d'ortho et de para-hydrogène. Cette région est caractérisée par un ordre orientationnel de type vitreux, les quadrupoles des molécules ortho étant gelés de façon aléatoire. Ce nouvel état vitreux a été appelé verre quadrupolaire : nous avons voulu indiquer par là que, à la différence des verres de spin où les degrés de liberté gelés sont ceux de moments dipolaires, ce sont des degrés de liberté de moments quadrupolaires qui sont gelés dans l'hydrogène solide.

Nous avons démontré l'existence de cet état vitreux sur le plan expérimental et sur le plan théorique.

a) Arguments expérimentaux

- Dans le domaine de concentration $0.20 < X < 0.55$, nous avons observé et analysé des spectres d'absorption RMN d'un type très différent de ceux que l'on observe dans la phase d'ordre à longue portée obtenue pour $X > 0.55$. Ces formes de raie s'expliquent par une large distribution de la quadrupolarisation locale (prolongement de la polarisation locale pour le rang tensoriel 2). Cette distribution large quadrupolarisation Persiste même à des températures très basses par rapport à l'énergie d'interaction quadrupolaire et elle ne peut résulter que de la combinaison d'une distribution large de champs quadrupolaires locaux et de la nature quantique des quadrupoles.

- La confirmation de ces phénomènes a été obtenue en effectuant le même type de mesure dans le deutérium pour des concentrations $0.42 < X < 0.75$. Le deutérium présente en effet le même problème orientationnel que l'hydrogène bien que sa résonance magnétique nucléaire soit différente.

b) Arguments théoriques

- Nous avons pu démontrer la disparition, à une concentration supérieure à la concentration de percolation, de l'ordre à longue portée pour

un modèle dilué de Potts antiferromagnétique. Ce phénomène critique géométrique d'un type nouveau permet de proposer une explication de la disparition, à la concentration élevée X = 0.55, de l'ordre à longue portée dans les mélanges ortho-para et de l'existence d'un régime de concentration intermédiaire.

- Nous avons montré, par des simulations numériques, que l'apparition de cet ordre vitreux par suite de l'abaissement de la température, résulte d'un phénomène coopératif. Nous avons donc pu exclure pour le gel des quadrupoles un effet trivial dû à de simples corrélations de paires et démontrer l'existence de mouvements collectifs faisant intervenir tous les quadrupoles de l'échantillon.

2. PERSPECTIVES

On peut considérer notre travail comme une première étape dans la caractérisation d'une nouvelle forme d'état vitreux, le verre quadrupolaire. Il serait intéressant de connaître les excitations d'un tel verre. Haase et Saleh [HS81] ont déjà franchi un pas dans ce sens en effectuant des mesures de pression en fonction de la température. Ces mesures peuvent s'interpréter par une dépendence en T de la chaleur spécifique en fonction de la température dans le régime de concentration correspondant au verre quadrupolaire (ces mesures ne donnent du reste aucune discontinuité dans le régime de croissance des quadrupolarisations et peuvent être rapprochées des mesures de chaleur spécifique dans les verres de spin). Selon Silvera [S80], il serait possible de mesurer le spectre des excitations élémentaires d'un tel verre par spectroscopie infra-rouge, les phonons étant bien couplés aux degrés de liberté orientationnels. On peut aussi envisager de réaliser des mesures de conductivité thermique et d'atténuation acoustique [M82] afin de mettre en évidence l'existence éventuelle des systèmes à deux niveaux qui se rencontrent dans les verres [J79].

A l'inverse, il est permis de se demander si des distributions larges de polarisation peuvent se rencontrer dans les verres de spin, notamment dans les isolants. La question concerne surtout les systèmes assez dilués ; en effet, il est légitime de penser que les corrélations quantiques, responsable de cette largeur de la distribution, sont d'autant plus grandes que le nombre de voisins interagissant avec un spin est plus petit.

Au delà de ces problèmes concernant une meilleure description de l'état verre quadrupolaire une question demeure : quelle est la nature exacte de la transition vers cet état verre quadrupolaire ? S'agit-il d'une vraie transition de phase au sens thermodynamique du terme ou au contraire d'un simple ralentissement de la dynamique, le système restant para-orientationnel à toutes températures ? Dans le cadre de la seconde hypothèse, on peut même imaginer un scénario "pessimiste" : il n'y aurait, pour les systèmes dilués de quadrupoles dans le régime de concentration intermédiaire, qu'un seul état fondamental et les temps de corrélation des fluctuations orientationnelles ne divergeraient pas même à T = 0. La situation serait alors analogue à celle d'un système antiferromagnétique dans un champ supérieur au champ critique pour l'existence de l'ordre à longue portée. Toutefois, dans les systèmes dilués de quadrupoles, le rôle du champ extérieur est joué par les corrélations locales qui varient de façon aléatoire d'un site à l'autre et ce seraient elles qui imposeraient l'ordre vitreux. Bien qu'elle ne puisse pas exister dans les verres de spin, cette possibilité doit être envisagée pour les mélanges ortho-para d'hydrogène : en effet, à la différence des dipoles, les quadrupoles axiaux ne peuvent être transformés en leurs opposés par une opération géométrique globale laissant l'hamiltonien invariant.

Les simulations numériques que nous avons effectuées semblent exclure une telle possibilité. On peut tirer la même conclusion des expériences d'échos RMN dans le deutérium [CGP80] et des mesures de temps de relaxation dans l'hydrogène [SE80]. Néanmoins, en examinant en détail l'évolution des distributions de quadrupolarisation en fonction de la température nous avons constaté un gel progressif des orientations moléculaires. De plus, des expériences d'échos stimulés RMN destinées à mettre en évidence des fluctuations orientationnelles "critiques" montrent que la densité spectrale d'éventuelles fluctuations est, à toutes températures, négligeable dans la bande de fréquence $10^{-2} - 10^{-5} H_z$ [SED82]. Si on veut concilier l'ensemble des données expérimentales et théoriques, on peut avancer l'hypothèse suivante : les quadrupoles subiraient un gel dynamique inhomogène, les temps de corrélation divergeant à des températures différentes selon les points de l'échantillon du fait du désordre.

Un fait reste néanmoins acquis : le solide moléculaire le plus simple, l'hydrogène, présente un ordre orientationnel vitreux semblable à celui des verres de spin, malgré les différences profondes qui existent entre ces deux catégories de système. Cette similitude de comportement confirme la théorie selon laquelle l'ordre verre de spin ne résulte que de la combinaison de deux propriétés fondamentales : le désordre et la frustration.

A N N E X E

PROPRIETES DES QUADRUPOLES

"QUADRUPOLAROLOGIE"

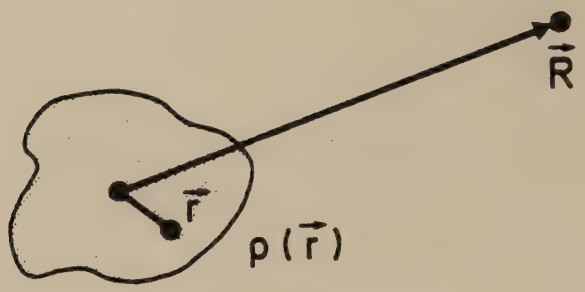


Figure H1 : Distribution de charge

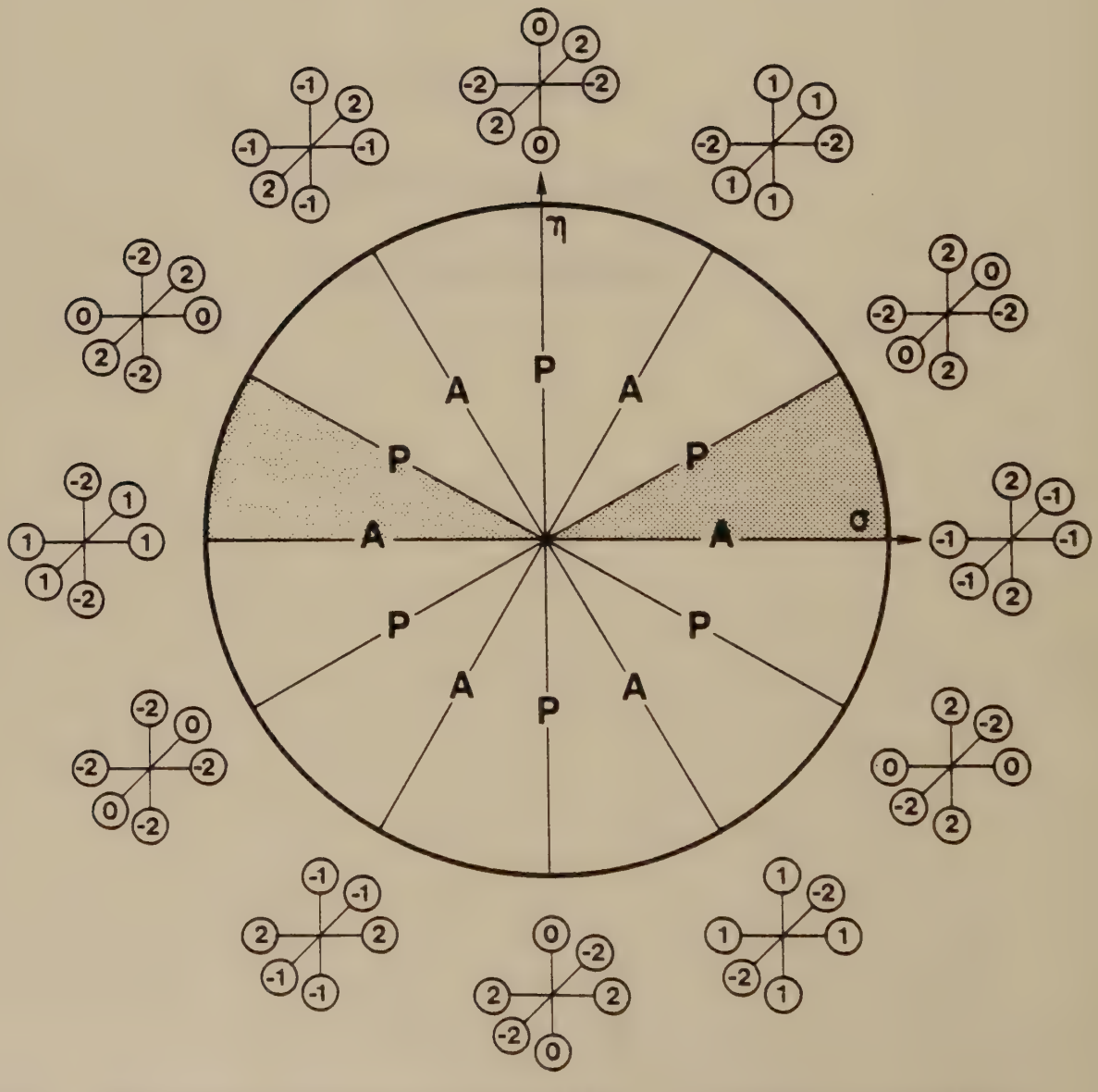


Figure H2 : Cercle des quadrupoles. La zone grise correspond aux valeurs de σ et η obtenues pour un choix d'orientation non ambigu du du quadrupole.
A : lieu des quadrupoles axiaux
P : lieu des quadrupoles planaires.

ANNEXE : PROPRIETES DES QUADRUPOLES ("QUADRUPOLAROLOGIE")

Un des concepts-clés du magnétisme, dont les objets d'étude sont les systèmes de dipoles magnétiques en interaction, est la notion de paramètre d'ordre local qui est la valeur moyenne d'un dipole microscopique. Ce paramètre d'ordre local est particulièrement simple car il consiste en un vecteur et ses propriétés géométriques sont intuitives même si le dipole est quantique. Dans le cas des systèmes de quadrupoles en interaction comme les hydrogènes solides ou l'azote solide, le paramètre d'ordre est plus complexe puisque c'est un tenseur. Nous donnons dans cette annexe les propriétés des quadrupoles résultant de leur caractère tensoriel et nécessaires à la compréhension de leur ordre orientationnel.

1. DEFINITION DES MOMENTS QUADRUPOLAIRES

Le potentiel à l'extérieur d'une distribution de charge localisée (c'est-à-dire nulle au-delà d'une certaine distance R^* de son centre) s'écrit [CDL73]

$$(1) \qquad V(\vec{R}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}}\, q_{\ell m}\, \frac{Y_{\ell m}(\hat{R})}{R^{\ell+1}}$$

où $\vec{R}$ est le vecteur joignant le point de l'espace considéré au centre de la distribution (R et $\hat{R}$ sont respectivement le module et la direction de $\vec{R}$) et où les *moments multipolaires* $q_{\ell m}$ sont donnés par :

$$(2) \qquad q_{\ell m} = \int \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}}\, Y^*_{\ell m}(\hat{r})\, r^{\ell}\, \rho(\vec{r})\, d^3r$$

$\vec{r}$ désigne un point de la distribution $\rho(\vec{r})$ (voir figure H1) et $Y_{\ell m}$ une harmonique sphérique de rang 2(convention de Rose [R57]).

La définition (2) des moments multipolaires permet de retrouver pour les rangs ℓ les plus bas les moments bien connus comme la charge totale q et le moment dipolaire électrique $\vec{P}$.

En effet :

(3) $\ell = 0$ donne $q_{00} = q$

$\ell = 1$ donne $q_{1\pm1} = \mp \dfrac{P_x \pm i P_y}{\sqrt{2}}$

$q_{10} = P_z$

$\ell = 2$ donne $q_{2\pm2} = \dfrac{\sqrt{3}}{2} \dfrac{Q_{xx} - Q_{yy} \pm 2i Q_{xy}}{\sqrt{2}}$

$q_{2\pm1} = \mp \sqrt{3} \dfrac{Q_{xz} \pm i Q_{yz}}{\sqrt{2}}$

$q_{20} = Q_{zz} - \frac{1}{2} (Q_{xx} + Q_{yy})$

où

(4) $$Q_{\alpha\beta} = \int (x_\alpha x_\beta - \frac{1}{3} r^2) \rho(\vec{r}) \, d^3r$$

est le tenseur quadrupolaire en coordonnées cartésiennes.

L'ensemble tensoriel irréductible des q_{2m} définit un quadrupole.

2. DESCRIPTION GEOMETRIQUE DES QUADRUPOLES

De la même façon qu'aux q_{1m} on peut faire correspondre le vecteur $\vec{P}$, on peut faire correspondre aux composantes q_{2m} un tenseur irréductible $\overline{\overline{Q}}$. Les cinq composantes réelles* de $\overline{\overline{Q}}$ sont :

(1)
$$Q_0 = q_{20} = Q_{zz} - \frac{1}{2} (Q_{xx} + Q_{yy})$$
$$Q_1 = \frac{i}{\sqrt{2}} (q_{2+1} + q_{2-1}) = \sqrt{3} \, Q_{yz}$$
$$Q_2 = \frac{-1}{\sqrt{2}} (q_{2+1} - q_{2-1}) = \sqrt{3} \, Q_{zx}$$
$$Q_3 = \frac{1}{i\sqrt{2}} (q_{2+2} - q_{2-2}) = \sqrt{3} \, Q_{xy}$$
$$Q_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_{2+2} + q_{2-2}) = \frac{\sqrt{3}}{2} (Q_{xx} - Q_{yy})$$

---

* Nous notons les composantes complexes d'un tenseur irréductible A sous la forme $A_0, A_{+1}, A_{-1}, A_{+2}, A_{-2}$, etc. Les composantes réelles de A sont notées A_0, A_1, A_2, A_3 etc, les indices n'étant précédés d'aucun signe.

Notons que si $\overline{\overline{Q}}$ est le premier multipole non nul, il est intrinsèque à la distribution. Il est en particulier indépendant du centre O. Cette remarque s'applique à tous les quadrupoles dont il est question ici.

Lors d'un changement d'axe de référence les q_{2m} se transforment par les matrices de rotation $\mathcal{D}_{2m'm}$ des harmoniques sphériques [BS60]

$$(2) \qquad q'_{2m'} = \sum_m \mathcal{D}_{2m'm}\, q_{2m}$$

Il en est de même pour les Q_m qui se transforment elles aussi par des matrices orthogonales, qui sont, elles, *réelles*. Il en résulte que

$$(3) \qquad Q = \left[\sum_k (Q_k)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

est un invariant. C'est le module de polarisation quadrupolaire. Alors qu'il est aisé de se représenter $\vec{P}$ par un vecteur dans l'espace à 3 dimensions de longueur $P = |\vec{P}|$ et dont la direction est donnée par deux angles polaires, comment se représenter le tenseur $\overline{\overline{Q}}$?

Cela est possible en diagonalisant la matrice cartésienne réelle symétrique à trace nulle $Q_{\alpha\beta}$ dont il est issu et qui s'écrit

$$(4) \qquad Q_{\alpha\beta} : \begin{bmatrix} -\frac{Q_0}{3} + \frac{Q_4}{\sqrt{3}} & \frac{Q_3}{\sqrt{3}} & \frac{Q_2}{\sqrt{3}} \\ \frac{Q_3}{\sqrt{3}} & -\frac{Q_0}{3} - \frac{Q_4}{\sqrt{3}} & \frac{Q_1}{\sqrt{3}} \\ \frac{Q_2}{\sqrt{3}} & \frac{Q_1}{\sqrt{3}} & 2\frac{Q_0}{3} \end{bmatrix}$$

cette matrice admet 3 valeurs propres réelles $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ telles que $\Sigma_i \lambda_i = 0$. On peut donc en extraire 2 paramètres caractérisant "l'excentricité" quadrupolaire. Nous avons baptisé "quadrupolarisation" l'ensemble de ces 2 paramètres.

$$(5) \qquad \sigma = \lambda_3 - \frac{\lambda_2 + \lambda_1}{2}$$
$$\eta = \frac{\sqrt{3}}{2} (\lambda_1 - \lambda_2)$$

Naturellement, le module de polarisation quadrupolaire s'exprime en fonction de σ et η

$$(6) \qquad Q = \sqrt{\sigma^2 + \eta^2}$$

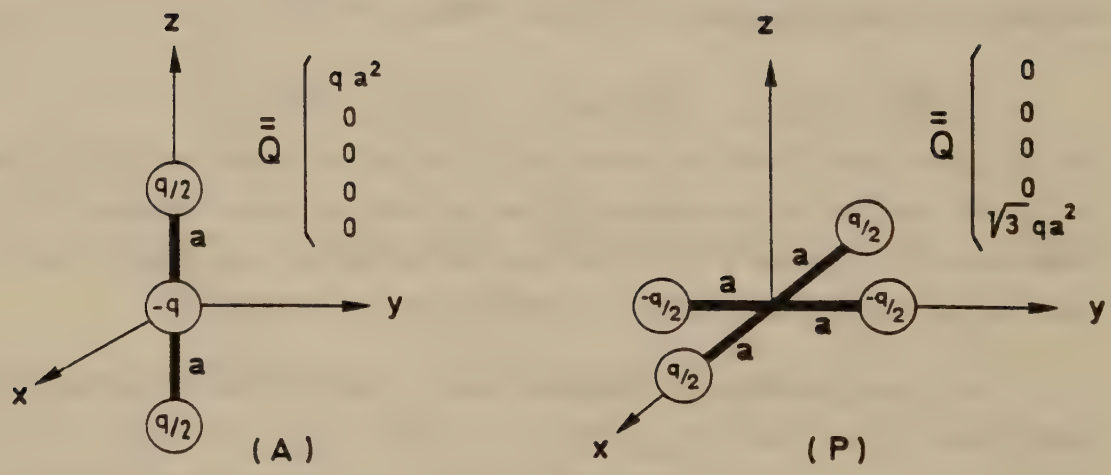


Figure H3 : Quadrupole axial (A) et quadrupole planaire (P). On donne ici les composantes réelles du tenseur irréductible $\overline{\overline{Q}}$.

L'orientation du tenseur $\overline{\overline{Q}}$ étant donnée par les axes propres $(\hat{\chi},\hat{\xi},\hat{\zeta})$ de la matrice $Q_{\alpha\beta}$, il reste, pour le caractériser entièrement, un vecteur dans un espace à 2 dimensions qui donne l'aspect du quadrupole par son angle et sa grandeur par son module. La figure H2 donne les différents aspects du quadrupole en fonction de l'orientation du vecteur de composantes (σ,η).

Il existe des quadrupoles particuliers appelés axiaux et planaires possédant une symétrie interne spéciale (voir figure H3) en plus de la propriété commune à tous les quadrupoles d'être invariant par inversion.

- Les quadrupoles axiaux ont un axe de symétrie et sont équivalents à une tige. Ils sont dégénérés en ce sens que leur orientation ne dépend que de 2 angles et non de 3.

- Les quadrupoles planaires se transforment en leurs opposés par rotation de 90° autour de leur axe principal. Ils possèdent donc en quelque sorte le prolongement au rang tensoriel $\ell = 2$ de la propriété des dipoles de se transformer en leur opposé par rotation de 180° autour d'un axe perpendiculaire à leur direction.

Il est possible de restreindre l'espace (σ,η) à la région hachurée de la figure H2 en considérant un trièdre ordonné $(\hat{\chi},\hat{\xi},\hat{\zeta})$ pour les directions propres et tel que

$$\lambda_\chi - \lambda_\xi \geq 0$$
$$\lambda_\zeta - 2\lambda_\chi + \lambda_\xi \geq 0 \qquad (6)$$

En effet, à une permutation des axes propres correspond dans l'espace (σ,η) soit une rotation de 120°, soit une symétrie par rapport aux axes A de la figure H2). Ainsi la représentation "polaire" du quadrupole comprend la donnée du trièdre ordonné $(\hat{\chi},\hat{\xi},\hat{\zeta})$ définissant de façon unique "l'orientation" du quadrupole et la donnée du vecteur de quadrupolarisation (σ,η) tel que

$$\eta \geq 0 \qquad (7)$$

et

$$|\sigma| \geq \sqrt{3}\,\eta$$

déterminant l'aspect du quadrupole indépendamment de son orientation. On a bien 5 paramètres indépendants. Les cas particuliers axiaux et planaires correspondent aux cas limites où les inégalités précédentes

deviennent des égalités.

3. INTERACTION QUADRUPOLAIRE

L'énergie d'interaction entre 2 quadrupoles $\overline{\overline{Q}}_1$ et $\overline{\overline{Q}}_2$ séparés par le vecteur $\vec{R}$ s'écrit [FR 59b], [G68] :

$$(1) \qquad E_{QQ} = \frac{[\hat{R} \times \hat{R} \times \hat{R} \times \hat{R}]_4}{R^5} \cdot [\overline{\overline{Q}}_1 \times \overline{\overline{Q}}_2]_4$$

où $\times$ désigne le produit tensoriel et $[\ ]_\ell$ désigne le terme de rang ℓ dans le développement en tenseurs irréductibles orthogonaux.

Ex :

$$\text{Si} \quad A = \begin{bmatrix} a & d & e \\ d & b & f \\ e & f & c \end{bmatrix}$$

alors

$$[A]_0 = \frac{a+b+c}{\sqrt{3}}, \quad [A]_1 = 0, \quad [A]_2 = \begin{bmatrix} \frac{2c-a-b}{\sqrt{6}} \\ \sqrt{2}\ d \\ \sqrt{2}\ e \\ \sqrt{2}\ f \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(a-b) \end{bmatrix}$$

En utilisant les harmoniques sphériques, (1) se réécrit en

$$(2) \qquad E_{QQ} = \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \frac{\sqrt{70}}{R^5} \sum_{mn} C^{224}_{mn}\, Y^*_{4\,m+n}(\hat{R})\, q_{12m} q_{22n}$$

où q_{2m} et q_{2n} désignent les composantes complexes des quadrupoles, $Y_{4m}(\hat{R})$ une harmonique sphérique de rang 4 et C^{224}_{mn} un coefficient de Clebsch-Gordan. Pour les quadrupoles axiaux de direction $\hat{r}$

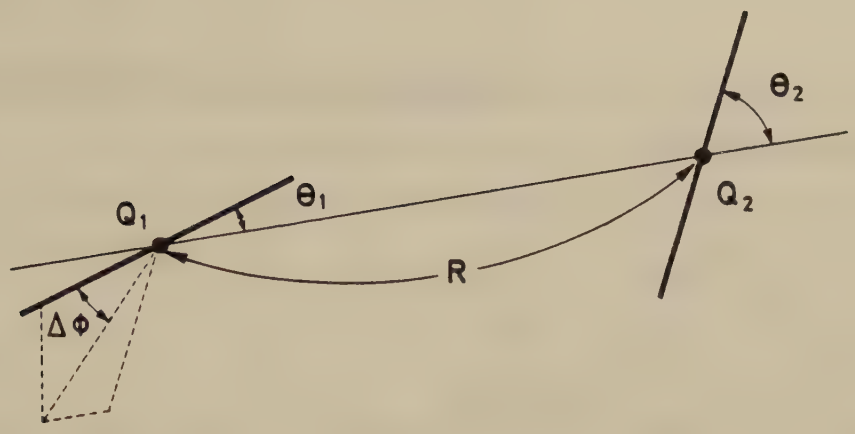
$$(3) \qquad q_{2m} = Q\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\, Y^m_{2m}(\hat{r}) \qquad \text{et}$$

la formule se réduit à

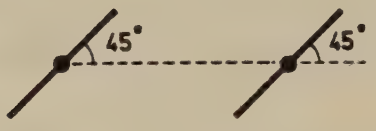
$$(4) \qquad E_{QQ} = \sqrt{\frac{4\pi}{9}}\, \frac{4\pi}{5} \sqrt{10}\, \frac{Q^2}{R^5} \sum_{mn} C^{224}_{mn}\, Y^*_{4\,m+n}(\hat{R})\, Y_{2m}(\hat{r}_1)\, Y_{2n}(\hat{r}_2)$$

Une formule plus commode que (4) s'obtient en considérant un repère

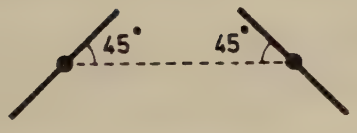
$$E_{QQ} = E_0 \, f (\theta_1 , \theta_2 , \Delta \phi)$$



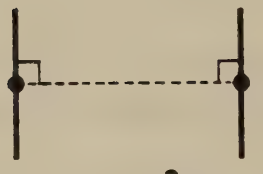
$f = -1$



$f = -\frac{13}{16}$



$f = \frac{19}{16}$



$f = \frac{3}{4}$

$f = \frac{1}{4}$

$f = 2$

$f = -\frac{19}{36}$

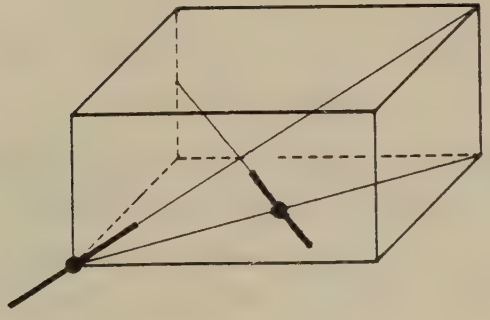


Figure H4 : Energie de quelques configurations de quadrupoles classiques.

particulier $(\hat{x},\hat{y},\hat{z})$ tel que $\hat{z} \,//\, \hat{R}$ et en utilisant les composantes irréductibles réelles.

$$(5) \qquad E_{QQ} = \frac{1}{R^5} \left[\overline{\overline{q}}_1 \right] \begin{bmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \left[\overline{\overline{q}}_2 \right]$$

avec $\overline{\overline{q}}$:

$$\begin{vmatrix} q_{zz} - \frac{q_{xx}+q_{yy}}{2} \\ \sqrt{3}\ q_{yz} \\ \sqrt{3}\ q_{zx} \\ \sqrt{3}\ q_{xy} \\ \frac{\sqrt{3}}{2}\,(q_{xx} - q_{yy}) \end{vmatrix}$$

Pour un quadrupole axial on a simplement

$$(6) \qquad \overline{\overline{q}} : \begin{vmatrix} Q\left(\gamma^2 - \frac{\alpha^2+\beta^2}{2}\right) \\ Q\sqrt{3}\ \beta\gamma \\ Q\sqrt{3}\ \gamma\alpha \\ Q\sqrt{3}\ \alpha\beta \\ Q\frac{\sqrt{3}}{2}\,(\alpha^2-\beta^2) \end{vmatrix}$$

où α,β,γ sont les cosinus directeurs du quadrupole par rapport aux axes x,y,z.

Ces formules nous permettent de calculer l'énergie de quelques configurations de quadrupoles (voir figure H4).

Avec les conventions de la figure 4 l'énergie s'écrit simplement

$$E_{QQ} = E_0\, f(\theta_1, \theta_2, \Delta\phi)$$

avec $E_0 = \dfrac{3 Q_1 Q_2}{R^5}$ et

$$f(\theta_1,\theta_2,\Delta\phi) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta_1 - 1)(3\cos^2\theta_2 - 1) - 4\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos(\Delta\phi) + \frac{1}{4}\sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 \cos(2\Delta\phi)$$

4. ENSEMBLE STATISTIQUE DE QUADRUPOLES AXIAUX

Si l'on a un ensemble statistique de N dipoles de même module P mais d'orientations variables il est possible de définir une polarisation moyenne $\vec{P}$ par

$$(1) \qquad \vec{P} = \langle \vec{P}_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \vec{P}_i$$

$\vec{P}$ peut a priori avoir toutes les orientations possibles et son module variera de 0 à P.

Un exemple simple est le cas d'un ensemble de dipoles dans un champ extérieur $\vec{E}$ et à température T. La polarisation moyenne est dirigée suivant la direction du champ et son module est donné par la fonction de Langevin

$$(2) \qquad \vec{P} = \hat{E}\, L\left(\frac{PE}{kT}\right) \quad \text{avec} \quad L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$$

Supposons maintenant que l'on ait un ensemble statistique de N quadrupoles axiaux de même module Q, mais dont les orientations sont variables. Quelles vont être les propriétés de la quadrupolarisation moyenne $\overline{\overline{Q}}$?

$$(3) \qquad \overline{\overline{Q}} = \frac{1}{N} \sum_i \overline{\overline{Q}}_i$$

Les propriétés de rotation des composantes quadrupolaires entraînent que, par rapport à un axe quelconque

$$(4) \qquad Q_o = \frac{Q}{N} \sum_i \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{2}$$

où θ_i est l'angle entre cet axe et le quadrupole i. Il s'ensuit* que l'ensemble des couples (σ,η) possibles pour $\overline{\overline{Q}}$ est à l'intérieur d'un triangle équilatéral dont les sommets sont à distance Q du centre (voir figure H5). Pour des quadrupoles isolés à température T dans un gradient de champ électrique quelconque, l'évolution de la quadrupolarisation correspond à un chemin dans le plan (σ,η). A haute température ce chemin suit d'abord le gradient de champ représenté par un vecteur dans le plan (σ,η) puis bifurque à basse température pour atteindre le sommet du triangle le plus proche (voir figure H5). Il est possible d'obtenir une image plus concrète de la quadrupolarisation moyenne

---

* En considérant à tour de rôle les 3 axes propres de $\overline{\overline{Q}}$.

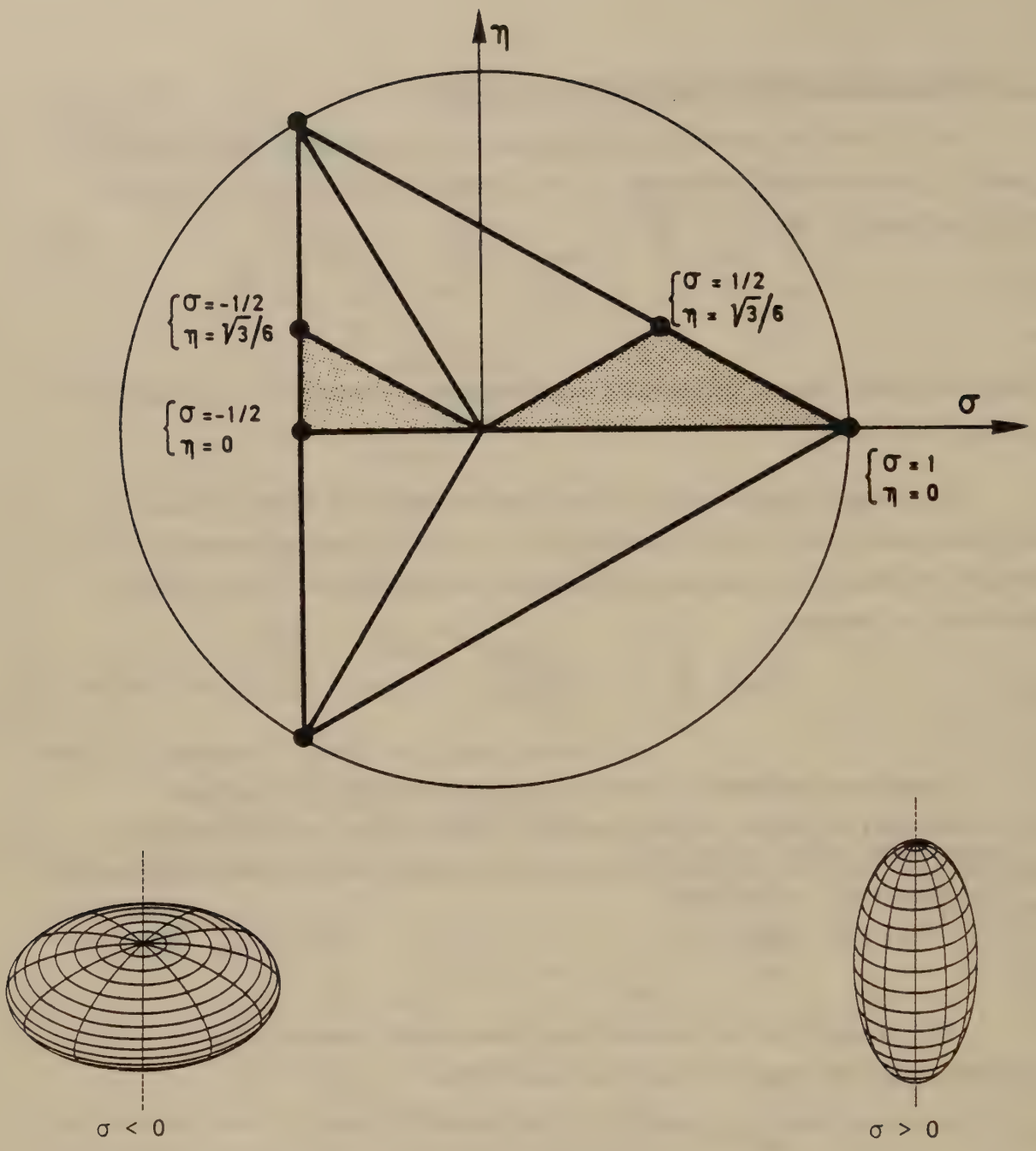


Figure H5 : Espace (σ,η) pour un quadrupole moyen. Il est toujours possible de se ramener à l'intérieur de l'une des deux régions grises par une permutation des axes définissant l'orientation du quadrupole moyen. Chaque couple (σ,η) peut être mis en correspondance avec un ellipsoïde. La zone de droite correspond alors à un ellipsoïde de type cigare, celle de gauche à un ellipsoïde de type soucoupe. Le point central (σ = 0, η = 0) correspond à une sphère. (Quadrupolarisation nulle).

$\bar{\bar{Q}}$ en considérant l'ellipsoïde de demi-axes :

(5)
$$\left|\begin{array}{l} -\frac{\sigma}{3}+\frac{\eta}{\sqrt{3}}+\frac{Q}{3} \\ -\frac{\sigma}{3}-\frac{\eta}{\sqrt{3}}+\frac{Q}{3} \\ \frac{2\sigma}{3}+\frac{Q}{3} \end{array}\right.$$

Les sommets du triangle correspondent à des ellipsoïdes se réduisant à des tiges. Les milieux des côtés correspondent quant à eux à des disques. Le centre du triangle, qui correspond à une quadrupolarisation moyenne nulle est représenté par une sphère.

5. QUADRUPOLES AXIAUX QUANTIQUES

En mécanique quantique, le dipole élémentaire est le spin $S = \frac{1}{2}$ dont la fonction d'onde s'écrit

(1) $$|\psi\rangle = \alpha\,|+\rangle + \beta\,|-\rangle$$

La matrice densité $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ est une matrice hermitique 2×2 qui peut se développer sur les matrices de Pauli :

(2) $$\rho = \frac{1}{2}\,\mathbb{1} + \frac{1}{2}\,\vec{P}.\vec{\sigma}$$

$\vec{P}$ est la valeur moyenne de l'opérateur vectoriel $\vec{\sigma} = [\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z]$

(3) $$\vec{P} = \langle\psi|\,\vec{\sigma}\,|\psi\rangle$$

$\vec{P}$ est souvent appelé vecteur de polarisation. Dans le cas pur (équation (1)) correspondant du spin isolé, $|\vec{P}| = 1$. Dans le cas où le spin n'est pas isolé, on ne peut avoir de fonction d'onde que pour l'ensemble des spins et ρ devient une matrice densité réduite (ou de cas impur) [F57] et $0 \leq |\vec{P}| \leq 1$.

Ce qui est remarquable, c'est que à toute propriété vectorielle du spin $\frac{1}{2}$ est associé un opérateur vectoriel nécessairement proportionnel à $\vec{\sigma}$ (théorème de Wigner-Eckart [FR 59a]). Par exemple, le moment magnétique dipolaire $\vec{M}$ est donné par

(4) $$\vec{M} = \mu\vec{\sigma}$$

d'où $$\langle \vec{M} \rangle = \mu \vec{P}$$

Comme le spin $\frac{1}{2}$ ne peut avoir d'opérateur tensoriel non nul de rang plus élevé que 1, $\vec{P}$ décrit en quelque sorte l'état du spin*.

Il semblerait que l'on puisse généraliser aisément et que le spin 1 puisse être le quadrupole quantique élémentaire de la même façon que le spin $\frac{1}{2}$ est le dipole quantique élémentaire. Cela est possible mais les choses se passent moins simplement que pour le spin $\frac{1}{2}$. En effet si le spin $\frac{1}{2}$ isolé (cas pur) a un moment dipolaire $\vec{P}$ de module constant et d'orientation variable avec son état, le spin 1 a par contre à la fois un moment dipolaire $\vec{P}$ et un moment quadrupolaire $\overline{\overline{Q}}$ dont les orientations *mais aussi les modules* varient avec l'état du spin même quand celui-ci est pur. La seule constante de l'état du spin, et encore faut il que l'on soit dans le cas pur, est une combinaison linéaire des carrés des modules de $\vec{P}$ et de $\overline{\overline{Q}}$.

L'état du spin 1 étant défini par

$$|\psi\rangle = \alpha |+1\rangle + \beta |0\rangle + \gamma |-1\rangle \qquad (5)$$

l'interdépendance de $\vec{P}$ et $\overline{\overline{Q}}$ peut s'analyser à partir de leur définition par la matrice densité, écrite ici dans le cas général :

$$\rho = \frac{1}{3} 1 + \frac{\sqrt{2}}{2} \vec{P}.\vec{J} - \sqrt{\frac{2}{3}}\, \overline{\overline{Q}}.\overline{\overline{\theta}} \qquad (6)$$

avec

$$\vec{P} = \sqrt{2} \langle \vec{J} \rangle \quad \text{et} \quad \overline{\overline{Q}} = -\sqrt{\frac{3}{2}} \langle \overline{\overline{\theta}} \rangle$$

Les opérateurs $\vec{J}$ et $\overline{\overline{\theta}}$ sont les opérateurs de base des matrices 3 × 3 qui jouent pour le spin 1 le rôle des matrices de Pauli pour le spin $\frac{1}{2}$.

---

*Ceci à condition bien entendu que l'on ne s'intéresse qu'à des propriétés liées à ce spin et à lui seul. $\vec{P}$ ne rend pas compte de la phase globale de $|\psi\rangle$ qui peut être observable si $|\psi\rangle$ entre comme un facteur dans la fonction d'onde totale de la particule [VCE75] $\vec{P}$ ne rend pas non plus compte, dans le cas impur, des corrélations quantiques du spin considéré avec les autres spins.

Table H1 a) : Matrices du spin J=1.

$$T_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} J_z = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$T_{+1} = -\frac{1}{2} J_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$T_{-1} = \frac{1}{2} J_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\Theta_0 = \frac{1}{\sqrt{6}} (3J_z^2 - 2) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Theta_{+1} = -\frac{1}{2} (J_+ J_z + J_z J_+) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\Theta_{-1} = \frac{1}{2} (J_- J_z + J_- J_z) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\Theta_{+2} = \frac{1}{2} (J_+)^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\Theta_{-2} = \frac{1}{2} (J_-)^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Table H1 b) : Relations de commutation des matrices du spin J=1.

[A, B]	J_{+1}	J_0	J_{-1}	Θ_{+2}	Θ_{+1}	Θ_0	Θ_{-1}	Θ_{-2}
J_{+1}	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}} J_{+1}$	0	0	Θ_{+2}	$\sqrt{\frac{3}{2}}\Theta_{+1}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\Theta_0$	Θ_{-1}
J_0		0	$-\frac{1}{\sqrt{2}} J_{-1}$	$\sqrt{2}\,\Theta_{+2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\Theta_{+1}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}\Theta_{-1}$	$-\sqrt{2}\Theta_{-2}$
J_{-1}			0	Θ_{+1}	$\sqrt{\frac{3}{2}}\Theta_0$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\Theta_{-1}$	Θ_{-2}	0
Θ_{+2}				0	0	0	J_{+1}	$\sqrt{2}\,J_0$
Θ_{+1}					0	$-\sqrt{\frac{3}{2}}\,J_{+1}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}\,J_0$	$+J_{-1}$
Θ_0						0	$-\sqrt{\frac{3}{2}}\,J_{-1}$	0
Θ_{-1}							0	0
Θ_{-2}								0

La table H1 donne les matrices de ces opérateurs dans la base $|1\rangle$, $|0\rangle$, $|-1\rangle$ ainsi que leur relation de commutation. Ces opérateurs sont normalisés au sens de :

$$A \cdot B = \mathrm{tr}\{A^+ B\} \tag{7}$$

ce qui est commode dans certains calculs. Remarquons au passage que nous utilisons $\vec{J}$ et $\overline{\overline{\theta}}$ pour les degrés de liberté orientationnels des molécules $J = 1$, les degrés de liberté des spins nucléaires étant décrits par les opérateurs $\vec{I}$ et $\overline{\overline{T}}$.

Un calcul simple montre que

$$\frac{3}{4}|\vec{P}|^2 + |\overline{\overline{Q}}|^2 \leqslant 1 \tag{8}$$

l'inégalité étant remplacée par une égalité dans le cas pur. Effectuons maintenant un changement de repère

$$(\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}) \rightarrow (\hat{\chi}, \hat{\xi}, \hat{\zeta})$$

de façon à mettre le tenseur irréductible $\overline{\overline{Q}}$ sous la forme :

$$Q_0 = \sigma \;,\quad Q_4 = \eta$$
$$Q_1 = Q_2 = Q_3 = 0 \tag{9}$$

Comme nous l'avons vu, $(\hat{\chi}, \hat{\xi}, \hat{\zeta})$ est unique si $\eta \geq 0$ et si $|\sigma| > \sqrt{3}\eta$ et donne alors "l'orientation" du quadrupole $\overline{\overline{Q}}$.

Appelons λ, μ, ν les composantes de $\vec{P}$. On montre à partir des conditions de Von Neuman sur la matrice ρ (les valeurs propres de ρ sont toutes comprises entre 0 et 1) que $\sigma, \eta, \lambda, \mu, \nu$ vérifient :

$$2\sigma + 1 \geq 0$$
$$1 - \sigma - \sqrt{3}\eta \geq 0$$
$$1 - \sigma + \sqrt{3}\eta \geqslant 0 \tag{10}$$

$$\frac{\lambda^2}{(2\sigma+1)(1-\sigma-\sqrt{3}\eta)} + \frac{\mu^2}{(2\sigma+1)(1-\sigma+\sqrt{3}\eta)} + \frac{\nu^2}{(1-\sigma-\sqrt{3}\eta)(1-\sigma+\sqrt{3}\eta)} \leqslant \frac{4}{9}$$

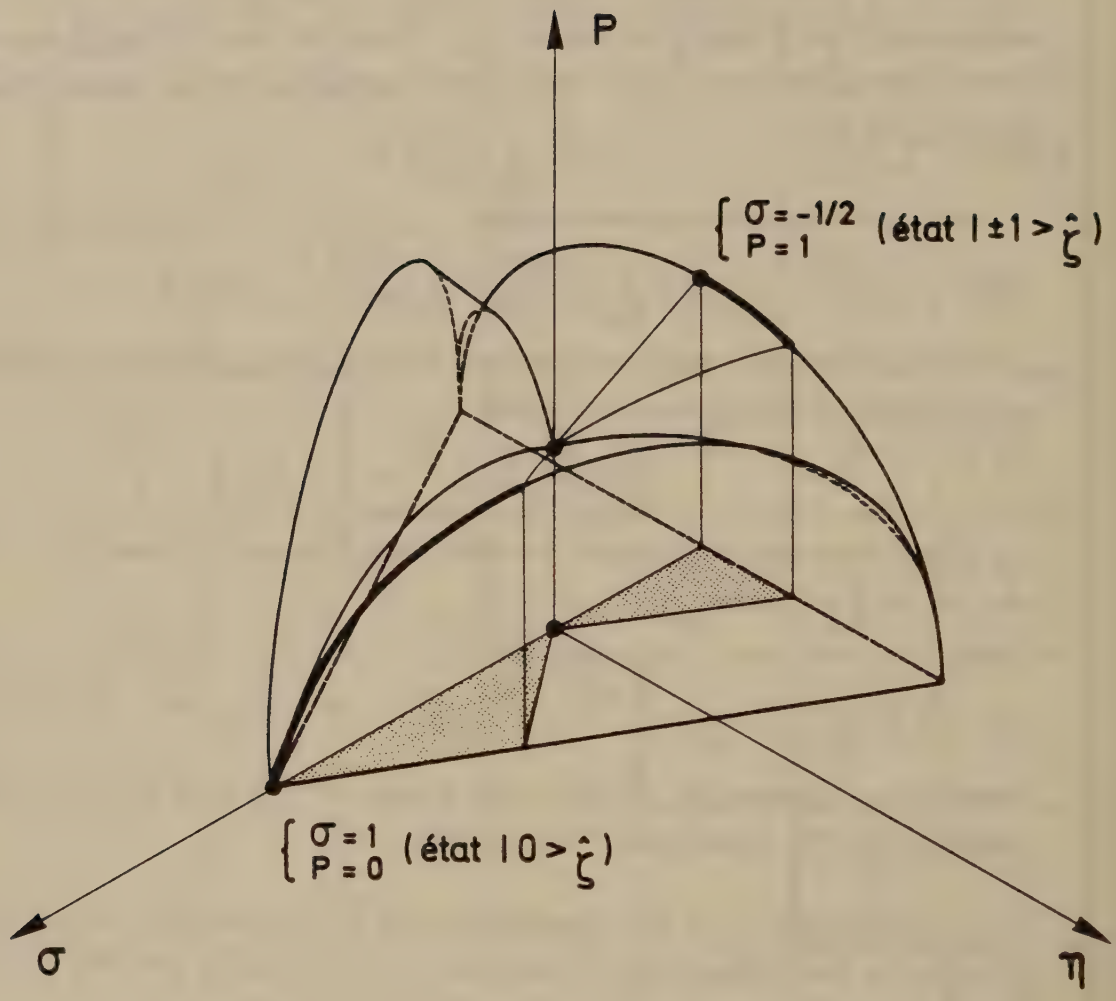


Figure H6 : Représentation du moment angulaire P maximum possible pour un spin I en fonction des paramètres d'excentricité quadrupolaire. La zone hachurée correspond à la variation possible pour σ et η compatible avec un choix unique d'orientation du tenseur $\overline{\overline{Q}}$. La ligne en trait gras représente les valeurs permises dans le cas pur.

Ces conditions sont représentées graphiquement sur la figure H6 où nous montrons le volume autorisé pour l'état du spin dans l'espace σ,η, $P = \sqrt{\lambda^2+\mu^2+\nu^2}$.

Lorsque ρ est une matrice de cas pur (spin isolé dans un état quantique bien défini), les inégalités deviennent des égalités et on a soit :

$$(11) \qquad \begin{cases} \sigma + \frac{1}{2} = 0 \\ \lambda = 0 \\ \mu = 0 \\ \nu^2 + \frac{4}{3}\eta^2 - 1 = 0 \end{cases}$$

soit :

$$(12) \qquad \begin{cases} 1 - \sigma - \sqrt{3}\,\eta = 0 \\ \lambda = 0 \\ \nu = 0 \\ \mu^2 - \frac{4}{9}(2\sigma+1)(1-\sigma+\sqrt{3}\,\eta) = 0 \end{cases}$$

On passe donc bien de 8 paramètres a priori indépendants (1 trièdre orienté + 5 paramètres scalaires) dans le cas impur à 4 paramètres seulement dans le cas pur (1 trièdre orienté + 1 paramètre scalaire).

Les relations précédentes montrent l'interdépendance de la polarisation $\vec{P}$ et de la polarisation quadrupolaire (ou quadrupolarisation) $\overline{\overline{Q}}$:

1) Si la quadrupolarisation est totale c'est-à-dire si $\sigma = 1$ alors $\eta = 0$ et $\vec{P} = 0$ (effet appelé "quenching" du moment angulaire dans la littérature).

2) Si la polarisation est totale, c'est-à-dire si $\nu = \pm 1$ alors $\sigma = -\frac{1}{2}$ (quadrupolarisation inversée et réduite de moitié) et $\eta = 0$.

Remarquons que dans le cas où $\vec{P} = 0$, on retrouve la quadrupolarisation moyenne d'un ensemble statistique de *quadrupoles axiaux classiques*, le cas pur ($\sigma = 1$) correspondant à un quadrupole axial de module 1 et de direction $\hat{\zeta}$.

6. INTERACTION QUADRUPOLAIRE QUANTIQUE

Nous supposons les quadrupoles dans l'état rotationel J = 1. Dans ce cas il nous faut remplacer dans la formule classique de l'interaction quadrupolaire les harmoniques sphériques par leurs opérateurs équivalents dans l'espace du spin 1. Le théorème de Wigner-Eckart dit qu'à l'intérieur d'une multiplicité de J bien défini, tous les opérateurs tensoriels irréductibles de même rang sont proportionnels entre eux. Cela implique donc en particulier :

$$(1) \qquad \overline{\overline{Y_2}}(\Omega) \propto \overline{\overline{\Theta}}$$

La constante de proportionalité est déterminée en calculant directement un élément particulier d'une matrice, par exemple

$$(2) \qquad \langle 0 | Y_{20}(\Omega) | 0 \rangle = -\frac{2}{5} \langle 0 | \Theta | 0 \rangle$$

On aboutit ainsi à l'hamiltonien quadrupolaire quantique entre les quadrupoles 1 et 2 :

$$(3) \qquad \mathcal{H}_{QQ} = \sum_{mn} \Gamma_{12mn} \, \Theta_{1m} \, \Theta_{2n}$$

avec

$$\Gamma_{12mn} = \left(\frac{4\pi}{9} \cdot 70\right)^{\frac{1}{2}} \Gamma_{12} \, C^{224}_{mn} \, Y^{*}_{4\,m+n}(\hat{R}_{12})$$

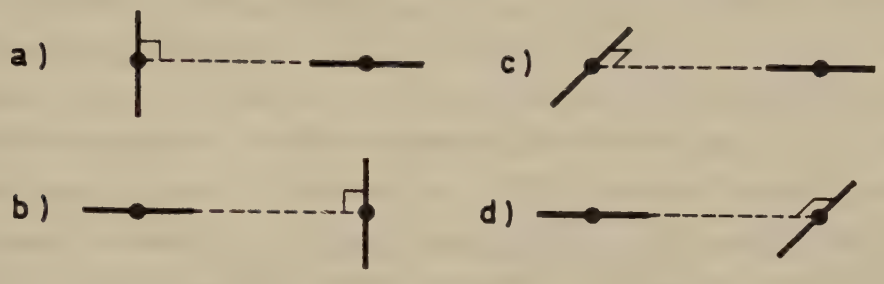
où $\vec{R}_{12}$ est le vecteur joignant les quadrupoles et

$$\Gamma_{12} = \frac{6}{25} \frac{Q_1 Q_2}{R_{12}}$$

$\hat{R}_{12}$ est la direction de $\vec{R}_{12}$ repérée par rapport à l'axe. Γ_{12} est l'échelle d'énergie de l'interaction quadrupolaire. Elle est choisie de telle façon que l'énergie de l'état fondamental de la paire de quadrupoles soit $-4\Gamma_{12}$.

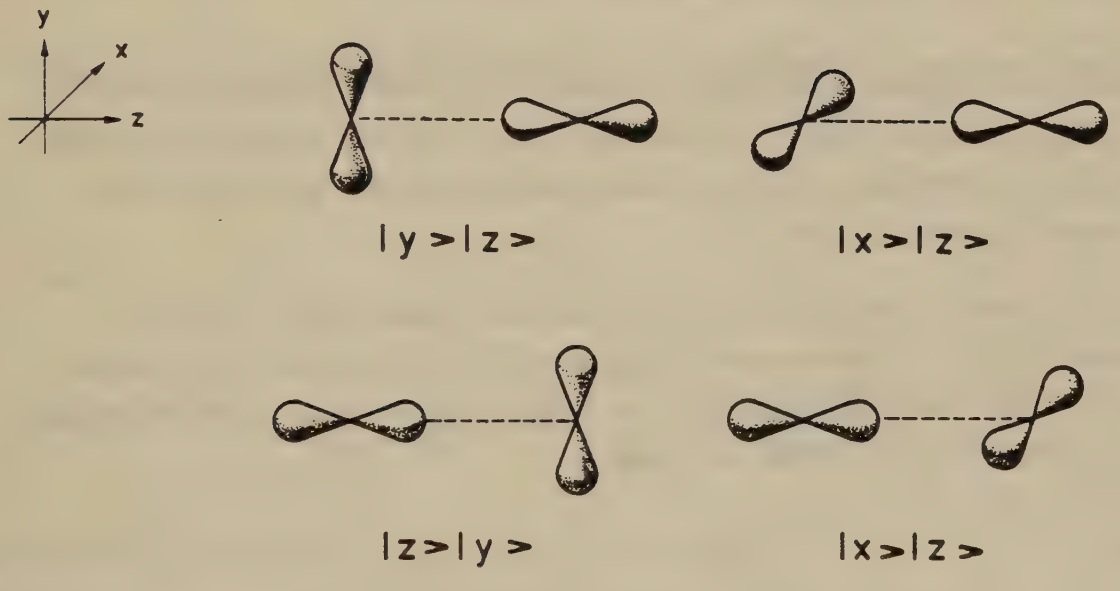
Figure H7 : Etats fondamentaux classiques et quantiques de la paire de quadrupoles. Dans le cas semi-classique, on a voulu simplement suggérer la délocalisation de l'axe des quadrupoles correspondant à une fonction d'onde $|J = 1>$. Une représentation rigoureuse de la distribution angulaire de l'orientation de cet axe ferait intervenir le dessin précis du module d'une harmonique sphérique Y_{10}.

Etats fondamentaux classiques de la paire de quadrupoles :



$$E = -3\frac{Q^2}{R^5}$$

Etats fondamentaux semi classiques :



$$E = -\frac{12}{25}\frac{Q^2}{R^5}$$

Etats fondamentaux quantiques :

$$\begin{cases} |x>|z> + |z>|x> \\ |y>|z> + |z>|y> \end{cases}$$

$$E = -\frac{24}{25}\frac{Q^2}{R^5}$$

Remarquons que si l'état quantique du système des deux quadrupoles peut se mettre sous la forme

$$(4) \qquad |\psi\rangle = |\zeta_1\rangle\,|\zeta_2\rangle$$

$|\hat{\zeta}\rangle$ correspondant à l'état $|m_J = 0\rangle$ lorsque l'axe de quantification est le long de $\hat{\zeta}$, alors l'énergie $\langle\psi|\mathcal{H}|\psi\rangle$ est celle de deux quadrupoles classiques alignés le long de $\hat{\zeta}_1$ et $\hat{\zeta}_2$ et ayant un moment quadrupolaire effectif $Q_e = \frac{2}{5} Q$. Cette énergie valant 4/25 de l'énergie classique est dite "semi-classique" [S80]. Le facteur 2/5 peut se comprendre en réalisant que, dans un état quantique J = 1, l'axe du quadrupole est délocalisé, ce qui lui donne un moment quadrupolaire effectif réduit.

Si, au contraire, l'état quantique est une superposition cohérente d'états du type précédent, il y a des corrélations quantiques entre les orientations des deux quadrupoles et l'énergie quantique diffère alors de l'énergie semi-classique (voir figure H7).

7. DISTRIBUTION DES COMPOSANTES D'UN QUADRUPOLE D'ORIENTATION ALEATOIRE

Nous abordons là un problème qui se rencontre à propos de la forme de raie de l'hydrogène solide et plus généralement de celle d'un spin avec moment quadrupolaire.

La version vectorielle du problème est élémentaire : "Soit un repère $(\hat{X},\hat{Y},\hat{Z})$. Déterminer la fonction de distribution de la composante S_z d'un dipole $\vec{S}$ de module S et dont la direction est équirépartie sur la sphère". La solution est simple :

$$(1) \qquad \mathcal{P}(S_z = \omega) = \frac{1}{S} \quad \text{si } (S-\omega)(-S-\omega) \leq 0$$

$$\mathcal{P}(S_z = \omega) = 0 \quad \text{sinon}$$

Qu'en est-il de la fonction de distribution de la composante Q_o d'un quadrupole caractérisé par le couple (σ,η) et dont l'orientation donnée par le trièdre $(\hat{\chi},\hat{\xi},\hat{\zeta})$ est aléatoire ? D'après les propriétés de rotation

des composantes quadrupolaires, Q_0 s'écrit

$$(2) \qquad Q_0 = \sigma \cdot \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} + \eta \frac{\sqrt{3}}{2} \sin^2\theta \cos 2\phi$$

où θ et ϕ sont les angles polaires de $\hat{Z}$ dans le repère $(\hat{\chi},\hat{\xi},\hat{\zeta})$. Comme le trièdre $(\hat{\chi},\hat{\xi},\hat{\zeta})$ est aléatoire $\hat{Z}$ est uniformément réparti sur la sphère unité dans le repère $(\hat{\chi},\hat{\xi},\hat{\zeta})$.

Le cas particulier $\eta = 0$ se résout aisément et donne

$$(3) \qquad \mathcal{P}(Q_0 = \omega) = \frac{1}{\sqrt{3}\sqrt{\sigma^2 + 2\sigma\omega}} \quad \text{pour } (\sigma-\omega)(-\tfrac{\sigma}{2}-\omega) < 0$$

$$= \quad 0 \qquad \text{sinon}$$

La solution générale fait intervenir une intégrale elliptique [CR 57]

$$(4) \qquad \mathcal{P}(Q_0 = \omega) = \frac{K(y)}{\pi\left[k(1-x)\right]^{1/2}}$$

pour

$$-\frac{1}{2}(1+k) \leqslant x \leqslant -\frac{1}{2}(1-k)$$

avec $\quad k = \dfrac{\sqrt{3}\,\eta}{\sigma} \qquad x = \dfrac{\omega}{\sigma}$

et $\quad y = \dfrac{1}{2}\left[\dfrac{(2x+1+k)(3-k)}{k(1-x)}\right]^{\frac{1}{2}}$

$$(5) \qquad \mathcal{P}(Q_0 = \omega) = \frac{2K(y)}{\pi\left[(2x+1+k)(3-k)\right]^{\frac{1}{2}}}$$

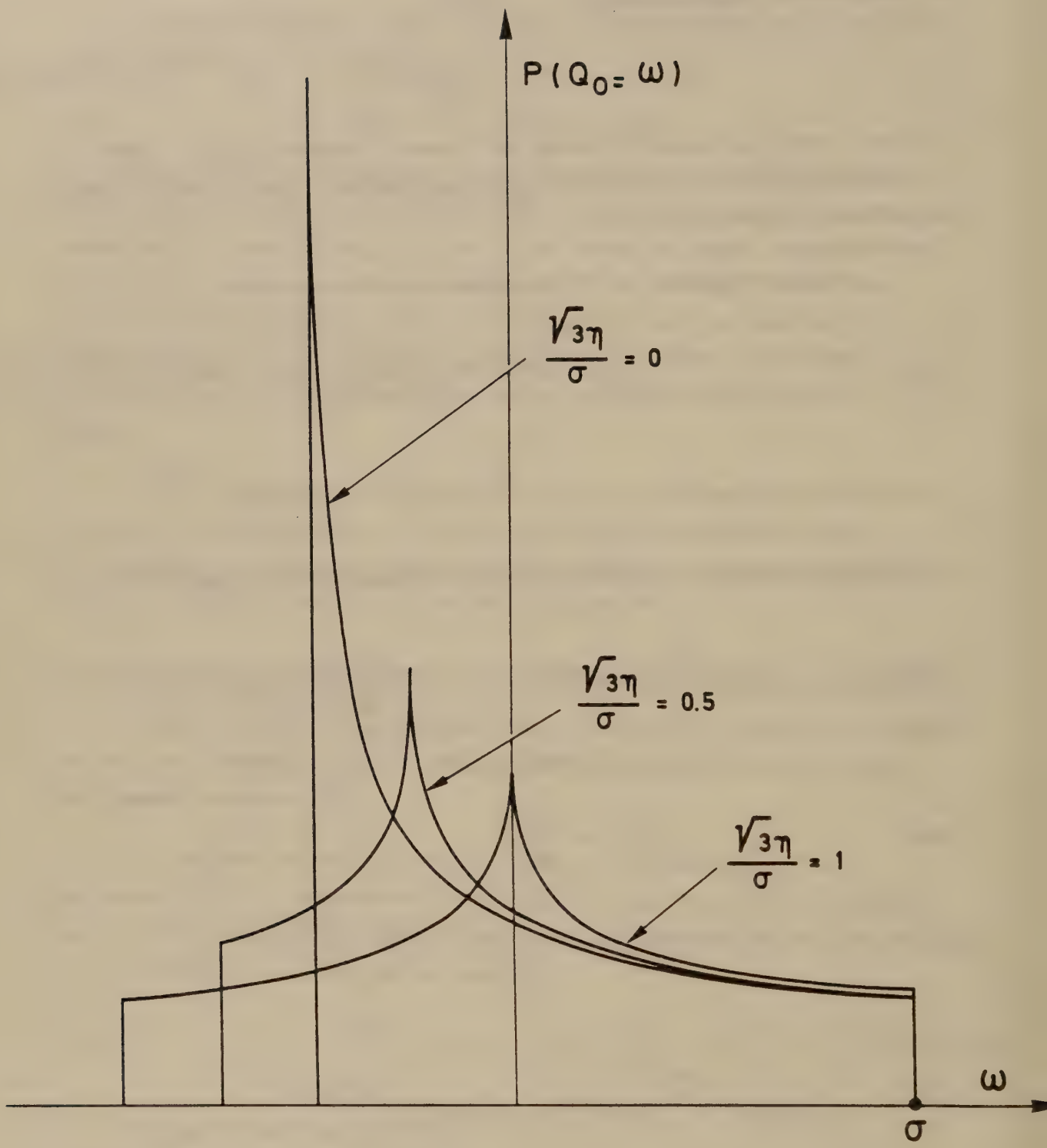


Figure H8 : Fonction de distribution de la composante Q_o d'un quadrupole d'orientation quelconque.

pour $$-\frac{1}{2}(1-k) \leqslant x \leqslant 1$$

avec $$k = \frac{\sqrt{3}\eta}{\sigma} \qquad x = \frac{\omega}{\sigma}$$

et $$y = \frac{1}{2}\left[\frac{k(1-x)}{(2x+1+k)(3-k)}\right]^{\frac{1}{2}}$$

et où $$K(y) = \int_0^1 \frac{dt}{\left[(1-t^2)(1-y^2t^2)\right]^{\frac{1}{2}}}$$

[JE45] .

La forme de distribution $\mathcal{P}(Q_o=\omega)$ est portée sur la figure H8).

Remarquons que le second moment de la distribution , c'est-à-dire $<\omega^2>$, est donnée par $\frac{\sigma^2+\eta 2}{5}$, quelsquesoient σ et η. Ceci découle de ce que Q_o est une des 5 composantes orthogonales de $\overline{\overline{Q}}$.

REFERENCES

REFERENCES

[A61] A. Abragam, "The principles of Nuclear Magnetism" (Clarendon Press, 1961) , Chap. VIII

[A79] P.W. Anderson, "La matière mal condensée, Ill-condensed Matter", ed R. Balian, R. Maynard, G. Toulouse (North Holland, 1979)

[AH80] H. Alloul and F. Hippert, J. Physique Lett., 41 (1980) 115

[B65] R. Brout, "Phase Transitions", (Benjamin, 1965) p. 43

[B76] D.S. Betts, "Refrigeration and Thermometry below one Kelvin" (Sussex University Press, 1976) p.44

[B80] K. Binder, "Fundamental Problems in Statistical Mechanics", ed. by E.G.D. Cohen, (North Holland, 1980)

[BH29] K.F. Bonhoeffer and P. Harteck, Z. Physikal, Chem. (B) 4 (1929) 141

[CR57] M. Cohen and F. Reif, Solid State Physics, 5 (1957) 321

[CDL73] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, "Mécanique Quantique" (Herman 1973) p. 1052

[CBP80] D. Candela, S. Buch man, W.T. Vetterling and R.V. Pound, Physica B+C 107 (1981) 187

[CGP80] W.T. Cochran, J.R. Gaines, R.P. Mc Call, P.E. Sokol and B.R. Patton, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1576

[CCJ58] C.M. Cunningham, D.S. Chapin and H.L. Johnston, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 2283

[CMC72] J.R. Cullen, D. Mukamel, S. Shtrikman, L.C. Levitt and E. Callen, Solid State Commun. 10 (1972) 195

[BH73] A.J. Berlinsky and W.N. Hardy, Phys. Rev. B8 (1973) 5013

[BS68] D.M. Brink and G.R. Satchler, "Angular Momentum" (Oxford University Press, 1968)

[BS77] P.J. Berkhout and I.F. Silvera, Communications on Physics, 2 (1977) 109

[BCT82] A. Berton, J. Chaussy, J. Odin, R. Rammal and R. Tournier, J. Physique Lett. 43 (1982) L 153

[BMU82] F. Barahona, R. Maynard, R. Rammal and J.P. Uhry, J. Phys. A, 15 (1982) 673

[BPP48] N. Bloembergen , E.M. Purcell and R.V. Pound, Phys. Rev. 73 (1948) 679

[CG71] J.H. Constable and J.R. Gaines,Phys. Rev. B3 (1971) 1556

[DM68] D.A. Depatie and R.C. Mills, Rev. Sci. Instrum. 39 (1968) 105

[DG76] C. Domb and M.S. Green, "Phase Transitions and Critical Phenomena" (Academic Press, 1976)

[EA75] S.F. Edwards and P.W. Anderson, J. Phys. F5 (1975) 965

[EDS82] D. Estève, N. Sullivan and M. Devoret, soumis à J. Physique Lett.

[F57] U. Fano, Rev. of Mod. Phys. 29 (1957) 74

[FR59a] U. Fano and G. Racah, "Irreducible Tensorial Sets", (Academic Press 1959) p.76

[FR59b] Ibidem p. 163

[FH82] A. Fert and F. Hippert, to be published in Phys. Rev. Lett.

[G67] C.G. Gray, Can J. Phys. 46 (1967) 135

[GW64] G. Grenier and D. White, J. Chem. Phys. 40 (1964) 3015

[H70a] A.B. Harris, Phys. Rev. B1 (1970) 1881

[H70b] A.B. Harris, Phys. Rev. B2 (1970) 3495

[H71] A.B. Harris, J. Appl. Phys. 12 (1971) 1574

[HB73] W.N. Hardy and A.J. Berlinsky, Phys. Rev. B8 (1973) 4996

[HS81] D.G. Haase and A.M. Saleh, Physica B+C 107 (1981) 189

[HBH77] W.N. Hardy, A.J. Berlinsky and A.B. Harris, Can. J. Phys. 55 (1977) 1150

[HSM75] W.N. Hardy, I.F. Silvera and J.P. Mc Tague, Phys. Rev. B12 (1975) 753

[HWH82] A.B. Harris, S. Washburn and H. Meyer, prépublication

[INK73] H. Ishimoto, K. Nagamine and Y. Kimura, J. Phys. Soc. Japan 35 (1973) 300

[J79] J. Joffrin,"La matière mal condensée, Ill-Condensed Matter" ed. R. Balian, R. Maynard and G. Toulouse (North Holland 1979)

[JE45] E. Jahnke and F. Emde,"Tables of Function", (Dover, 1945) p.73

[JR47] H.M. James and J.C. Raich, Phys. Rev. 162 (1967) 649

[JMR69] J.E. Jarvis, H. Meyer and D. Ramm, Phys. Rev. 178 (1969) 1461

[K66] R. Kubo, "The fluctuation - Dissipation Theorem and Brownian Motion", Tokyo Summer Lectures in Thoretical Physics (Many Body Theory) R. Kubo ed. (Syokabo, 1966)

[K79] S. Kirkpatrick, "La matière mal condensée, Ill-Condensed Matter" ed R. Balian, R. Maynard and G. Toulouse (North Holland 1979)

[Ki79] W. Kinzel, Phys. Rev. B19 (1979) 4595

[KW68] W. Kolos and L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 49 (1968) 404

[KSM30] W.H. Keesom, J. de Smedt and H.H. Moog, Commun. Kammerlingh Onnes, Lab., Univ. Leiden 19 (1930) 2090

[L73] A. Landesman, Ann. Phys., Paris, 8 (1973)

[M78] A.P. Murani, J. Physique Colloq. 39, C6 (1968) 1499

[M80] H. Maletta, J. Physique Colloq. 41, C5 (1980) 115

[M82] H. Meyer, Communication privée

[ME75] C.W. Myles and C. Ebner, Phys. Rev. B11 (1975) 2339

[MN56] K. Motizuki and T. Nagamiya, J. Phys. Soc. J 11 (1956) 93
Voir aussi ibidem p 654

[MS75] J. Milenko and R.M. Sibileva , Sov. J. Low. Temp. Phys. 1 (1975) 382

[MWM72] H. Meyer, F. Weinhaus, S. Maraviglia and R.L. Mills, Phys. Rev. B6 (1972) 1112

[NN60] O. Nagai and T. Nak amura, Prog. Theor. Phys. 14 (1960) 135

[NMA76] K. Ng, W.J. Meath and A.R. Allnatt, Mol. Phys. 32 (1976) 177

[O44] L. Onsager, Phys. Rev. 65 (1944) 117

[P80] G. Parisi, Phys. Rep. 67 (1980) 25

[R57] M.E. Rose, "Elementary Theory of Angular Momentum", (Wiley 1957)

[RE68] J.C. Raich and R.D. Etters, Phys. Rev. 168 (1968) 425

[RP53] F. Reif and E.M. Purcell, Phys. Rev. 91 (1953) 631

[RMM70] D. Ramm , H. Meyer and R.C. Mills, Phys. Rev. B1 (1970) 2763

[S76] N.S. Sullivan, J. Phys. (Paris) 37 (1976) 981

[S80] I.F. Silvera, Rev. of Mod. Physics 52 (1982) 393

[SE81] N.S. Sullivan and D. Estêve, Physica B+C 107 (1981) 189

[SJ79] I.F. Silvera and R. Jochemsen, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 377

[SK75] D. Sherrington and S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1792

[SN76] I.F. Silvera and M. Nielsen, Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 1275

[SP72] N.S. Sullivan and R.V. Pound, Phys. Rev. A 6 (1972) 1802

[SDU78] N.S. Sullivan, M. Devoret, B.P. Cowan and C. Urbina, Phys. Rev. B17 (1978) 5016

[SED82] N.S. Sullivan, D. Estêve and M. Devoret, to be published in J. Phys. C 15 (1982)

[SHM71] I.F. Silvera, W.N. Hardy and J.P. Mc Tague, Phys. Rev. B4 (1971) 2724

[SMD78] A.F. Schuch, R.L. Mills and D.A. Depatie, Phys. Rev. 165 (1968) 1032

[SVP75] N.S. Sullivan, H. Vinegar and R.V. Pound, Phys. Rev. B12 (1975) 2596

[SWH79] R. Schweizer, S. Washburn and H. Meyer, J. Low. Temp. Phys. 37 (1979) 289.

Voir également R. Schweizer, S. Washburn and H. Meyer and A.B. Harris, J. Low. Temp. Phys. 37 (1979) 309

[T81] G. Toulouse "Congrès de la Société Française de Physique" (Ed. de Physique, Paris 1981)

[UM67] H. Ueyama and T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. 38 (1967) 784

[VCE75] S.A. Werner, R. Colella, A.W. Overhauser and C.F. Eagen, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1053. Voir également : A.G. Klein and G. I. Opat, Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 238

[W50] G.H. Wannier, Phys. Rev. 79 (1950) 357

[WCH82] S. Washburn, M. Calkins, H. Meyer and A.B. Harris (1982) prépublication

[WSM80] S. Washburn, R. Schweizer and H. Meyer, Solid State. Commun. 35 (1980) 623

[WYM82] S. Washburn, I. Yu and H. Meyer,à être publié dans Physics Letters A

[YK82] A.P. Young and S. Kirkpatrick , Phys. Rev. B25 (1982) 440